Über die
Einwirkung von Schwefel auf Meta-Toluylendiamin.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Heinrich Beyschlag**
aus Nördlingen (Bayern).

Referent: Prof. Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1908.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1908.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0008

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. **G. Schultz,**

auf dessen gütige Veranlassung diese Untersuchungen vorgenommen wurden, für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte Wohlwollen wie auch für das stets bekundete Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank zum Ausdruck zu bringen.

Die Firma Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt am Main ermöglichte mir durch Zuwendung einer größeren Menge von m-Toluylendiamin meine Untersuchungen. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle hierfür meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 1

Über die Einwirkung von Schwefel auf organische Körper . . . 1

Zusammenfassende Übersicht über die hauptsächlichsten wissenschaftlich bearbeiteten Reaktionen zwischen organischen Verbindungen und elementarem Schwefel 3

Die Einwirkung von Schwefel auf:

1. Anilin 3
2. Homologe des Anilins 8
3. Sekundäre und tertiäre Amine 11
4. Säurederivate des Anilins 14
5. Phenole 19
6. Versuche, bei welchen eine (primäre) Kernsubstitution durch Schwefel nicht festgestellt wurde 21

Die Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin.

Erster Teil.

Über die Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung 24

Verfahren zur Darstellung geschwefelter Basen aus m-Diaminen . 24

Darstellung der Thiobase des m-Toluylendiamins nach D.R.-P. 86096 27

Gewinnung von kristallisiertem „Thio-m-toluylendiamin“ aus der schwefelhaltigen Base 29

Konstitution und Synthese des kristallisierten Thiotoluylendiamins 30

1. Bestimmung der Amidogruppen 31
2. Untersuchungen über die Bindung des Schwefels 33
3. Feststellung des Eintrittsortes von Schwefel in das m-Toluylendiaminmolekül (Synthese von 1-Methyl-2,4-Diaminophen-5-disulfid) 34

Das amorphe Thio-m-toluylendiamin 40

Die Darstellung schwefelhaltiger Derivate des m-Toluylendiamins . 41

Prüfung des nach dem neuen Verfahren dargestellten Dithio-m-toluylendiamins auf Einheitlichkeit 48

Seite

Zweiter Teil.

Studien über die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin 51

1. Untersuchungen über die Reaktionsdauer 51
2. Beeinflussung des Schwefelungsvorganges durch Variation der Menge des zugesetzten Schwefels 53
3. Die Einwirkung von Schwefel auf Dithio-m-toluylendiamin 54
4. Über die Abspaltung von Schwefel aus den Polysulfiden . 56
5. Die Einwirkung von Polysulfiden auf m-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung 58
6. Die Möglichkeit einer erneuten Substitution im Polythio-toluylendiamin durch Schwefel. Verhalten der Polysulfide bei höheren Temperaturen 59
7. Die Einwirkung von Schwefel und Polysulfiden des m-Toluylendiamins auf m-Diamino-m-thiokresol 60

Der Mechanismus der Polysulfidbildung 62

Die Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin bei Einhaltung niedriger Temperaturen unter anderen als den bisher besprochenen Bedingungen 66

Schlußwort 68

Einleitung.

Über die Einwirkung von Schwefel auf organische Körper.

Weit bis über die Mitte des vorigen Jahrhunderts huldigte die chemische Welt allgemein der Anschauung, daß Schwefel organischen Körpern gegenüber sich als völlig passives oder zum mindesten als äußerst reaktionsträges Element verhalte. Als wertvolles Ergebnis der Arbeiten von Reimsch,[1]) welcher Schwefel auf Rindertalg bei höherer Temperatur einwirken ließ, galt in erster Linie die erfolgreiche Synthese von Schwefelwasserstoff aus dem Element Schwefel unter Zuhilfenahme einer organischen, wasserstoffhaltigen Verbindung. Die entstandenen Schmelzprodukte waren wegen ihrer überaus komplizierten Zusammensetzung zur wissenschaftlichen Untersuchung wenig einladend. Nach Verlauf mehrerer Jahrzehnte wurde in einem der ersten Bände der „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft" wieder andeutungsweise der Reaktionsfähigkeit des Schwefels einigen organischen Körpern gegenüber gedacht,[2]) kurze Zeit darauf folgten auch bestimmte Angaben über die Einwirkung von Schwefel auf Benzol.[3]) Mit der Heranziehung reaktionsfähiger, wohldefinierbarer aromatischer Produkte beginnen die ersten Erfolge der wissenschaftlichen Erforschung solcher Schwefelungsprozesse. Auf diese Weise ist die Chemie nicht nur mit der Klasse der aromatischen Sulfide und Polysulfide bereichert worden, sondern lernte schon frühzeitig interessante

[1]) H. Reimsch, Journ. f. prakt. Chemie 1838, 142.

[2]) Meister, Über die Reaktionsfähigkeit des Schwefels, Ber. 2, 341 (1869).

[3]) Fr. Schulze, Ber. 4, 33 (1871).

Atomgruppierungen von hervorragender Beständigkeit kennen, vor allem den beim Verschmelzen vieler aromatischer Körper entstehenden Atomkomplex „Benzothiazol“ und den „Thiazinring“.

Aber auch die Technik betätigte sich, angeregt durch die wissenschaftlichen Versuche, erfolgreich auf diesem Gebiete. Die Arbeiten von Merz und Weith über Thiotoluidin führten zur Begründung der Chemie des Primulins, welches durch seine ungeahnten Eigenschaften als substantiver Entwicklungsfarbstoff (Ingrainfarben usw.) jahrelang das Interesse der Technik für sich beanspruchte. Erfreulicherweise war auch die Wissenschaft bald in der Lage, Aufklärung über die rätselhafte Natur dieses Farbstoffes zu geben.

Die Darstellung aromatischer Sulfide unter Mitwirkung elementaren Schwefels aus Phenolalkalisalzen vermittelt den Übergang zu einer neuen, in der Folge äußerst fruchtbaren Methode der Synthetisierung organischer Schwefelverbindungen. Denn anstatt von elementarem Schwefel auszugehen, kann man auch Schwefel in Gegenwart von Alkali oder direkt Natriumpolysulfid bei der „Schmelze“ verwenden, wodurch die Reaktionsfähigkeit des Schwefels erheblich gesteigert wird. Derartige Versuche, welche die Darstellung von Farbstoffen aus organischen Abfällen durch Zusammenschmelzen mit Schwefel und Alkali resp. Schwefelalkalien bezweckten (Croissant und Bretonnière 1873), sind fast zeitlich zusammenfallend mit den Merzschen Arbeiten über die Einwirkung von Schwefel auf Anilin und Toluidin. Die Zukunft lehrte, daß diese Methode der Prototyp zahlreicher Reaktionen von ungeahnter Bedeutung war. Henry Raymond Vidal war es, der die mannigfache Verwendungsfähigkeit dieser Schwefelschmelze zeigte, indem er als erster wohlcharakterisierte aromatische Verbindungen zur Herstellung von Farbstoffen heranzog. Er kann füglich als Begründer der „Industrie der Schwefelfarben“ gelten, welche durch vielseitige Variierung der Ausgangsmaterialien wie auch durch mannigfache Modifizierung der Schwefelungsmethoden (Verwendung von Kupfersalzen, Thiosulfat, Chlorschwefel, alkoholischem Schwefelammonium u. a.) innerhalb eines kurzen Zeitraumes imstande war, durch

eine technisch einfache Operation substantive Farbstoffe fast aller Nuancen herzustellen.

Dieser Hochflut von Problemen, mit denen die wesentlich nur empirisch arbeitende Technik die Wissenschaft überschwemmte, stehen bis jetzt nur wenige Erfolge der exakten chemischen Forschung gegenüber. Die vielen Versuche,[4]) die chemische Natur der Schwefelfarben zu ergründen oder gar den Verlauf der Schwefelfarbstoffbildung aufzuklären, konnten die exakte Forschung höchstens über die Schwierigkeit ihrer Aufgabe belehren. Viele der bis jetzt bekannten Arbeiten entbehren der soliden analytischen Grundlage und bewegen sich oft um so mehr auf dem Boden der Hypothese. Bis jetzt ist die Wissenschaft kaum in das Stadium der Vorarbeiten über dieses weitverzweigte Gebiet eingetreten — selbst die einfachsten Schwefelungsreaktionen entbehren noch der erschöpfenden Aufklärung.

Zusammenfassende Übersicht über die hauptsächlichsten wissenschaftlich bearbeiteten Reaktionen zwischen organischen Verbindungen und elementarem Schwefel.

1. Die Einwirkung von Schwefel auf Anilin.

Schwefel reagiert mit Anilin bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Eintritt von Schwefel in den Benzolkern. Die Reaktion scheint bereits bei 120—130° zu beginnen (Schwarzwerden des zugesetzten Bleioxyds infolge Umsetzung mit dem gebildeten Schwefelwasserstoff). Die für die Durchführung der einzelnen Reaktionen gewählten Temperaturen sind ziemlich hohe und bewegen sich zwischen 150—180°. Gemeinsam ist allen Versuchen die relativ geringe Schwefelmenge gegenüber dem verwendeten Anilin (1 S auf 2 Mol. A.). Es ist auch in der Tat niemals alles Anilin verändert worden.

---

[4]) vgl. Ber. 7, 15, 30 (1874); Journ. soc. chem. Ind. 15, 328; Mon. scient. 1903 427 (Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie II, 463 [1903]); DRP. 122850; DRP. 122826, 122827; DRP. 140964; DRP. 131758; Bots, Diss. Zürich 1903; Gnehm und Kaufler, Ber. 37, 2617, 3032 (1904).

Die Verwendung des großen Anilinüberschusses bot den Vorteil einer Vereinfachung des entstandenen Reaktionsproduktes, welche durch Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Schmelzdauer nicht unwesentlich gefördert werden konnte.

Die einzelnen Ausführungsformen weisen auch sonst noch in mehreren Punkten Verschiedenheiten auf. Merz und Weith[5]) bevorzugten den Zusatz von Bleiglätte bei der Schwefelung. Die Vorteile dieses Zusatzes, welche in der Bindung von Schwefelwasserstoff unter Freiwerden von Wärme bestehen, werden aber reichlich aufgewogen durch die qualitative Verschlechterung des Endproduktes infolge des Gehaltes an Bleisulfid usw. Übrigens sind die in beiden Fällen entstehenden Thioaniline chemisch identisch. Ein von jenen Körpern aber verschiedenes Thioanilin erhielt K. A. Hofmann,[6]) wenn er die Schwefelung von Anilin gleichzeitig bei Gegenwart von Anilinchlorhydrat vornahm.

Die Reaktionsprodukte sind in allen Fällen bereits ziemlich komplex und bestehen im wesentlichen aus einer Reihe von Sulfiden des Anilins. Die Isolierung einzelner Thiokörper war bis jetzt infolge der komplizierten Reinigungsverfahren nur unter großen Materialverlusten möglich.

Merz und Weith erhielten aus dem Körpergemisch

Thioanilin $NH_2 — C_6H_4 — S — C_6H_4 — NH_2$

(Schmelzp. 104—105°, Azetylverbindung: Schmelzp. 213,5—215°) in Form weißer, atlasglänzender Nadeln, daneben fanden sie jedoch noch bedeutende Mengen eines spröden, heiß fadenziehenden Körpers (schmilzt unter 100°) mit einem fast konstanten Schwefelgehalt von rund 20,9 %. Die genannten Autoren faßten diese Produkte als geschwefelte Thioaniline auf in der Art, daß sie sich zwei Thioanilinreste durch ein neues Schwefelatom verkettet dachten.

K. A. Hofmann konnte die Angaben von Merz und Weith, soweit sie das Monothioanilin betreffen, in vollem Umfange bestätigen, glaubte jedoch, in den „harzigen“ Nebenprodukten bei

---

[5]) Merz und Weith, Ber. 3, 978 (1870); Ber. 4, 384 (1871).

[6]) K. A. Hofmann, Ber. 27, 2807, 3320 (1894).

der Anilinschwefelung „Dithioanilin“ vor sich zu haben. Tatsächlich war es ihm möglich, aus der Anilinschwefelschmelze erhebliche Mengen von

Dithioanilin $NH_2 — C_6H_4 — S — S — C_6H_4 — NH_2$

(Schmelzp. 93°, hellgelbe, prachtvoll irisierende Platten) zu isolieren und dessen Identität mit dem bereits von A. W. v. Hofmann auf andere Weise[7]) erhaltenen o-Diamidodiphenyldisulfid festzustellen. Hierdurch wurde der Eintritt von Schwefel in die Orthostelle zur Amidogruppe des Anilins bei der gewöhnlichen Schmelze festgestellt. Die erfolgreiche Überführung des Disulfids in Monothioanilin durch Erhitzen mit Anilin auf 170—180° und die Identität dieses Monosulfides mit dem Merzschen Thioanilin waren für Hofmann Grund genug, auch für das Monothioanilin vom Schmelzp. 105° die Orthostellung des Schwefels zu den beiden Amidogruppen anzunehmen. Der Überführbarkeit dieses Produktes in Thiodiphenylamin, welche ihm auch glückte, erkannte Hofmann keine absolut beweisende Kraft zu, da er unter den gegebenen Verhältnisssen — Gegenwart von salzsaurem Salz — eine Stellungsänderung des Schwefels nicht für ausgeschlossen hielt.

Durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin bei Gegenwart von Anilinchlorhydrat (7^h, 175°) erhielt K. A. Hofmann ein

neues Thioanilin $NH_2 — C_6H_4 — S — C_6H_4 — NH_2$

(Schmelzp. 85,5°). Dasselbe bildet lange farblose Nadeln (Azetylverbindung Schmelzp. 185°).

Wird die Reaktion in kürzerer Zeit (3^h) und bei niedrigerer Temperatur (150°) vorgenommen, so kann aus der Schmelze ein

neues Dithioanilin $NH_2 — C_6H_4 — S — S — C_6H_4 — NH_2$

(Schmelzp. 80°, farblose Nadeln) isoliert werden. Ein synthetisch nach Leuckard[8]) aus p-Nitranilin dargestelltes p-Diaminodiphenyldisulfid verhielt sich analog wie das durch

---

[7]) A. W. v. Hofmann, Ber. 13, 1226 (1880).

[8]) K. Leuckard, Journ. f. prakt. Chem. (2) 41, 197.

direkte Schwefeleinwirkung aus Anilin erhaltene Produkt. Der Zusammenhang zwischen dem neuen Mono- und Disulfid ergibt sich ohne weiteres aus der Feststellung Hofmanns, daß in der Anilin-Anilinchlorhydrat-Schwefelschmelze bei stärkerem Erhitzen in demselben Maße das Disulfid sich vermindert, als der Gehalt an Monosulfid zunimmt. Hofmann stützt seine Anschauung, daß das neue Thioanilin ein para-Produkt sei, durch das Verhalten des durch Oxydation in Eisessig mit Kaliumpermanganat dargestellten Sulfones(?) gegen rauchende Schwefelsäure: Es entsteht Sulfanilsäure, allerdings in schlechter Ausbeute. Während er das Merzsche Thioanilin in Thiodiphenylamin überführen konnte, fand sich in den Destillationsprodukten des neuen Thioanilinchlorhydrates auch nicht eine Spur dieses Körpers. Somit hielt Hofmann sich für berechtigt, das neue Thioanilin als p-Substitutionsprodukt des Anilins anzusprechen.

Hinsberg wiederholte[9]) die Versuche von K. A. Hofmann und fand in der Anilin-Anilinsalzschmelze ein

Dithioanilin (Schmelzp. 76—77°)
Thioanilin (Schmelzp. 58°)
Diphenylamin
Merzsches Thioanilin (in sehr wechselnden Mengen).

Für die beiden erstgenannten Körper befürwortet er o-p-Substitution durch Schwefel. In einer späteren Abhandlung[10]) verneint er aber diese Annahme bestimmt beim Disulfid. Hier nimmt er auch an, daß die harzigen Produkte, welche bei der Schwefelschmelze neben den kristallisierbaren Thiokörpern entstanden sind, Dithioanilin, Trithioanilin usw. (also Polysulfide des Anilins) seien.

In den großen chemischen Handbüchern sind die Monothioaniline jedoch nicht in der von Hofmann befürworteten Formulierung aufgeführt, denn synthetische Versuche von Nietzky und Bothof[11]) sprechen zugunsten der para-Konstitution für das Merzsche Thioanilin. Diese Autoren stellten aus p-Nitro-

---

[9]) O. Hinsberg, Ber. 38, 1131 (1905).
[10]) O. Hinsberg, Ber. 39, 2427 (1906).
[11]) Nietzky und Bothof, Ber. 27, 3261 (1894); Ber. 29, 2774 (1896).

chlorbenzol durch Umsetzung mit Mononatriumsulfid ein p-Dinitrodiphenylsulfid dar und erhielten durch Reduktion desselben ein Amidoprodukt, dessen Azetylverbindung bei 211° schmolz. Das aus diesem Körper durch Verseifung dargestellte p-Diamidodiphenylsulfid zeigte den Schmelzpunkt 108°. In analoger Weise stellten sie ein o-Thioanilin (Schmelzp. 85—88°) und dessen zugehörige Azetylverbindung (Schmelzp. 160°) über o-Nitrochlorbenzol dar. Immerhin sind die Hofmannschen Argumente nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, denn der Eintritt von Schwefel in p-Stellung zur Amidogruppe des Anilinmoleküls bei Gegenwart von Anilinsalz kann als Resultat sterischer Behinderung[12]) seitens der vergrößerten Aminogruppe durchaus nicht überraschen. Die Tatsache, daß Hinsberg in der Hofmannschen Schmelze auch Merzsches Thioanilin (nach Hofmann o-Sulfid) vorgefunden hat, besagt höchstens, daß unverändertes Anilin, welches ja in großen Mengen vorhanden ist, an der Reaktion teilgenommen haben kann. Die Tendenz des Schwefels, welcher seinerseits nur geringe sterische Behinderung als Substituent äußert, wenn irgendwie möglich die Orthostellung zu Hydroxyl oder Amid zu besetzen, ist durch zahlreiche, noch zu besprechende Versuche beleuchtet worden.

Die zuerst von Merz und Weith aufgestellte Gleichung für die Entstehung von Thioanilin:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,S = S(C_6H_4 - NH_2)_2 + SH_2$$

bedarf nach den Hofmannschen Ergebnissen einer Berichtigung. Die angeführte Gleichung charakterisiert das Thioanilin als direktes Substitutionsprodukt des Anilins. Hofmann hat aber mehrfach festgestellt, daß der Bildung des Monosulfids diejenige von Disulfid vorausgeht. Letzteres muß demnach befähigt sein, bei Wärmezufuhr Schwefel abzuspalten:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 - S - S - C_6H_4 \cdot NH_2 \longrightarrow S + (NH_2C_6H_4)_2S,$$

wodurch das Monosulfid als Abbauprodukt des Disulfids und als das beständigste aller Thioaniline charakterisiert ist.

---

[12]) vgl. hierüber Jul. Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. (2) 75, 1 ff., 77, 64 ff.

Inwieweit die Formulierung für die Entstehung von Dithioanilin

$$2\,NH_2C_6H_5 + 3\,S = NH_2 \cdot C_6H_4 - S - S - C_6H_4 \cdot NH_2 + SH_2$$

berechtigt ist, soll eine spätere Abhandlung über den Mechanismus der Bildung aromatischer Sulfide ergeben.

2. Die Einwirkung von Schwefel auf Homologe des Anilins.

Die Arbeiten über die Schwefelung von Anilin führten zu einer doppelten Erkenntnis: daß als die ersten sichtbaren Reaktionsprodukte die Polysulfide des Anilins entstehen, und daß das gleichzeitig in der Schmelze aufgefundene Monosulfid ein Produkt weiterer sekundärer Prozesse ist, welche bei Temperaturerhöhung stattfinden.

Ortho-[13] **und Paratoluidin**[5] reagieren mit Schwefel leichter als Anilin und liefern zunächst analoge Körper. Merz und Weith konnten durch Verschmelzen von Toluidin mit Schwefel nach dem Bleiglätteverfahren (140° C) zu

$$\text{Thio-p-toluidin}^{14}) \quad \begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 - S - C_6H_3\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}$$

(Schmelzp. 103,5—105°) gelangen (fand auch technisch Verwendung zur Darstellung der sogen. Thiorubine[13]).

Durch die im Molekül vorhandene Methylgruppe ist dem Toluidin aber noch Gelegenheit gegeben zu weiterer, tiefergreifender Veränderung. Eine solche läßt sich zwanglos durch die Annahme erklären, daß sich Schwefel in besonderen Fällen

---

[13]) DRP. 34299 (Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabr. I, 534).

[14]) A. Purgotti nimmt an, daß Schwefel in o-Stellung zu Methyl eingetreten sei. Mit dieser Annahme steht im Widerspruch, daß sich aus p-Toluidin bei höherer Temperatur Dehydrothiotoluidin bildet, in welchem der Schwefel in Orthostellung zur Amidogruppe eingetreten ist. Nach der Formulierung von Purgotti müßte dann eine Wanderung des (primär) eingetretenen Schwefels angenommen werden. Dies ist jedoch nicht sehr wahrscheinlich. Die Beweisführung — Abbau des Thio-p-toluidins zu Ditolylsulfid — ist m. E. nicht unbedingt zwingend, da die physikalischen Konstanten der noch nicht genügend untersuchten Tolylsulfide nicht sehr voneinander verschieden sind (vgl. Ber. 23, 285 Ref. [1890]).

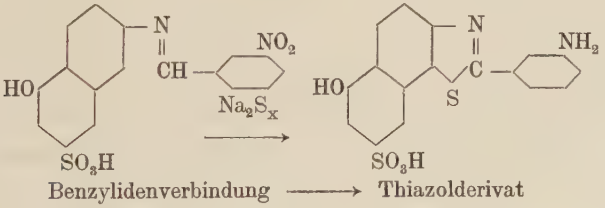
ähnlich verhält wie Halogen[15]) und bei niedrigerer Temperatur kernsubstituierend wirkt, während er bei höheren Temperaturgraden in gesteigerter Reaktionsfähigkeit (durch Abspaltung aus zuvor gebildetem Polysulfid?) auf die Methylgruppen einwirkt. Durch die Bildung von Thiophenol macht er dieselben geeignet zur Kondensation mit den vorhandenen Aminogruppen, wodurch die Vorbedingungen für die Entstehung des Thiazolringes erfüllt werden (vgl. S. 22).*)

So bedarf es nur einer Modifizierung der Merzschen Bedingungen — Steigerung der Temperatur auf 170—185° — um aus Schwefel und p-Toluidin eine neue schwefelhaltige Base[16]) darstellen zu können (Dahl & Co.). Viel bessere Ausbeuten sind erzielt worden, wenn die doppelte Menge Schwefel (2 At. Schwefel auf 1 Mol. Base) zur Anwendung kommt.[17])[18]) Dieselbe Base stellte auch Jacobson aus der durch Erhitzen von Toluidin mit mehr als zwei Atomen Schwefel auf 180—190° erhaltenen Primulinbase dar, indem er dieselbe mit Jodwasser-

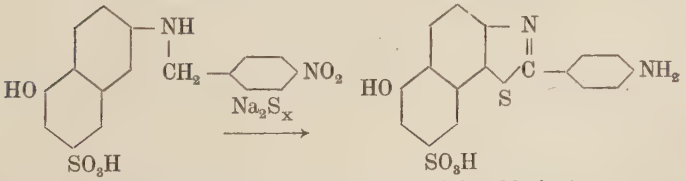
---

[15]) J. H. Ziegler, Ber. 23, 2473 (1890).

*) Die Synthesen des Thiazolringes nach DRP. 165126 u. 165127 (By), z. B.:



Benzylidenverbindung ⟶ Thiazolderivat



Benzylverbindung ⟶ Thiazolderivat

verdienen, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, erhöhtes Interesse.

[16]) DRP. 35790 (Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenf. I, 535).

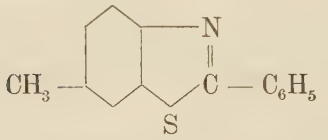
[17]) P. Jacobson, Ber. 22, 330 (1889).

[18]) vgl. Engl. Pat. 6319 (Farbenf. vorm. Bayer & Co.); Pat. Anm. Dahl & Co. v. 14. 3. 1888.

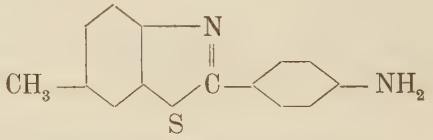
stoffsäure und Phosphor bei 200° reduzierte. Diese neue Base, das Dehydrothio-p-toluidin wurde eingehend untersucht von Jacobson,[17]) Gattermann,[19]) [22]) Artur G. Green[20]) und Pfitzinger und Gattermann.[21])

Für die Ermittlung der Konstitution des Dehydrothiotoluidins war von Bedeutung dessen Überführung in eine dem von A. W. v. Hofmann entdeckten Benzenylamidophenylmercaptan homologe Base durch Eliminierung der im Molekül vorhandenen einzigen Aminogruppe.[21]) Diese konnte durch Kalischmelze in das entsprechende Thiokresol und in Benzoësäure gespalten werden. In analoger Weise lieferte Dehydrothiotoluidin statt Benzoësäure p-Amidobenzoësäure.

Die auf Grund dieses Verhaltens aufgestellten Strukturformeln



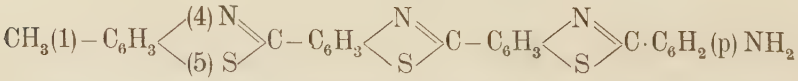
Benzenylamidotolylmerkaptan



Dehydrothio-p-toluidin

fanden ihre Bestätigung in der Synthese dieser Verbindungen.[21]) [22])

Wenn man noch mehr als 2 Atome Schwefel auf ein Molekül p-Toluidin einwirken läßt, entsteht vorwiegend die Primulinbase. Dieselbe liefert bei der Kalischmelze schwierig charakterisierbare Produkte; das Auftreten von p-Amido-m-thiokresol wurde festgestellt. Die Entstehung der Primulinbase wird erklärt durch ein- oder mehrmalige Wiederholung der Dehydrothiotoluidinbildung an ein und demselben Molekül. Die Formulierung ist z. B.:



Primulinbase.

---

[19]) Gattermann, Ber. 22, 422 (1889).
[20]) A. G. Green, Ber. 22, 969 (1889).
[21]) Pfitzinger u. Gattermann, Ber. 22, 1063 (1889).
[22]) Gattermann, Ber. 22, 1081 (1889).

Diese komplizierten Verbindungen sind schwieriger löslich als Dehydrothio-p-toluidin und besitzen vor diesem eine ausgesprochene Farbstoffnatur. Die Sulfosäuren (Primulin) haben größere Affinität zur Baumwollfaser als Dehydrothiotoluidinsulfosäure.

Von Interesse ist es, daß aus der Primulinbase durch Erhitzen mit Schwefel neue Körper hergestellt werden können, welche nach der Behandlung mit Schwefel und Schwefelalkalien oder mit Schwefel und Alkali olivgelbe bis braune Schwefelfarbstoffe liefern.[23])

Orthotoluidin gibt beim Verschmelzen mit Schwefel bei höheren Temperaturen ein dem Dehydrothiotoluidin analoges isomeres Produkt.

Auch höhere Homologe des Anilins, **Amido-m-Xylol, Amido-p-Xylol, ψ-Cumidin**[24]) wurden mit Erfolg zur Darstellung von Homologen des Dehydrothiotoluidins verwendet. Unter ihnen erlangte Dehydrothio-m-xylidin als Ausgangsprodukt für die sog. „Erikafarbstoffe“ größere Bedeutung. Die Einwirkung von Schwefel verläuft zuweilen ziemlich heftig. Aus dem Reaktionsprodukt, welches, sehr unrein, sich zu wissenschaftlichen Untersuchungen direkt nicht eignet, stellten Anschütz und G. Schultz durch Destillation reine, faßbare Körper dar, ein Verfahren, welches in vielen Fällen ausgezeichnete Dienste leistet zur Gewinnung reiner Endprodukte aus den kompliziert zusammengesetzten Schwefelschmelzen.

3. Die Einwirkung von Schwefel auf sekundäre und tertiäre Amine.

Das Verhalten der rein aromatischen sekundären Amine ist völlig verschieden von dem der entsprechenden aliphatisch-aromatischen Produkte.

Körper vom Typ des Diphenylamins reagieren mit Schwefel

---

[23]) DRP. 97285 (Farbenfabr. vorm. Bayer & Co.). — Auch ist aus Dehydrothiotoluidin durch Einwirkung von Schwefel die Primulinbase (Chrominbase) dargestellt worden: DRP. 61204 (Kalle & Co.).

[24]) R. Anschütz und G. Schultz, Ber. 22, 580 (1889).

unter Substitution. In Analogie mit Anilin besetzt Schwefel die Orthostellung zu der Imidogruppe, wobei zunächst größtenteils schwer kristallisierbare Sulfide entstehen, welche sich bei Temperaturerhöhung abbauen bis zum Monosulfid. Im Diphenylamin und dessen Derivaten sind die Bedingungen für die Entstehung des Thiazinringes gegeben, so daß hier bei höherer Temperatur dieser Sechsring als die beständigste Atomgruppierung auftritt.

Bernthsen hat anläßlich seiner „Studien in der Methylenblaugruppe“ [25]) **Diphenylamin** der Einwirkung von Schwefel unterzogen. Die Reaktion (2 At. Schwefel auf 1 Mol. Base) beginnt etwa bei 200° und wird bei Temperaturerhöhung über 230° lebhafter, gegen 300° sehr heftig. Es bildet sich

$$\text{Thiodiphenylamin } C_6H_4\langle^{(1)\,NH}_{(2)\,\ \ S}\rangle C_6H_4\,,$$

indes treten auch noch Harze auf. Durch Destillieren der Schmelze (Erhitzen der Retorte bis zur Rotglut!) wird das Reaktionsprodukt einheitlicher. Allerdings verkohlt ein großer Teil des Retorteninhalts. Das Destillat, eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, erstarrt beim Abkühlen kristallinisch; es können daraus etwa 45 % der Theorie reines Thiodiphenylamin gewonnen werden.

In analoger Weise erhielt Bernthsen [26]):

Amidothiodiphenylamin aus p-Amidodiphenylamin
(Leuko)-thionin aus p-Diamidodiphenylamin
Monooxythiodiphenylamin aus p-Oxydiphenylamin.

Diese Synthesen erinnern bereits an die später so erfolgreichen Methoden zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe, welche bestimmt als Thiazinderivate aufzufassen sind (Gnehm und Kaufler, loc. cit.).

Auch p-Nitranilin gibt beim Verschmelzen mit Schwefel in kleinen Mengen Leukothionin. Dieser Versuch Bernthsens verdient um so mehr Interesse, als dadurch zum ersten Male die

---

[25]) A. Bernthsen, Ann. 230, 71 (1885).
[26]) A. Bernthsen, Ann. 230, 106, 126, 182, 128, 157 (1885).

Reduktion der Nitrogruppe zu Amid — hierbei entweicht zuerst Schwefeldioxyd, später Schwefelwasserstoff — durch die Schwefelschmelze demonstriert wird. Zugleich wird auch die Entstehung komplizierter Systeme aus einfachen Komponenten gezeigt. Bemerkenswert ist, daß Bernthsens Versuche, Leukomethylenblau aus methyliertem Diamidodiphenylamin durch Einwirkung von elementarem Schwefel zu gewinnen, nicht befriedigten.

Die Reaktion zwischen Schwefel und **β-Dinaphtylamin**[27]) vollzieht sich in ähnlicher Weise wie beim Diphenylamin. Auch hier treten selbst bei den für die Reaktion günstigst gewählten Bedingungen nicht kristallisierbare Verbindungen auf. Aus der Schmelze konnte

$$\text{Thio-}\beta\text{-dinaphtylamin } C_{10}H_6\langle \begin{matrix} NH\ (\beta) \\ S\ \ (\alpha) \end{matrix} \rangle C_{10}H_6$$

gewonnen werden.

Methyl-β-dinaphtylamin gibt mit Schwefel das entsprechende Monothioderivat neben schlecht kristallisierender Substanz.[28]) Die Einwirkung von Schwefel auf **Phenyl-α-** resp. **β-naphtylamin** scheint in weniger glatter Weise zu erfolgen. Durch komplizierte Reinigungsmethoden konnten jedoch auch hier die entsprechenden Thiophenylnaphtylamine aus der Rohschmelze isoliert werden.[28])

Mono- und **Dimethylanilin** erleiden unter dem Einfluß von Schwefel eine tiefgreifende Veränderung, bei welcher die aliphatischen Gruppen einer völligen Zerstörung anheimfallen.[29])[30]) Das Dimethylanilin geht im Laufe der Reaktion in Monomethylanilin über. Der Kohlenstoff der abgespaltenen Methylgruppe findet sich in Verbindung mit Schwefel als Schwefelkohlenstoff oder als Mercaptan in den leichtflüchtigen Einwirkungsprodukten. Im übrigen ist der Verlauf des Vorganges der Schwefelung von Mono- und Dimethylanilin ein analoger.

---

[27]) Chr. Ris, Ber. 19, 2240 (1886).
[28]) O. Kym, Ber. 23, 2458 (1890).
[29]) R. Möhlau und C. W. Kron, Ber. 21, 59 (1888).
[30]) R. Möhlau und V. Klopfer, Ber. 31, 3164 (1898).

Der hohen Einwirkungstemperatur entsprechend (280—300°) bildet sich bei diesen Vorgängen in reichlichen Mengen Benzothiazol als diejenige Verbindung, welche unter den obwaltenden Verhältnissen die beständigste Atomgruppierung darstellt. Zuvor entsteht jedoch ein in schönen Nadeln kristallisierender Körper, welcher sich gegenüber dem Thiazol durch einen Mehrgehalt an CH_2S auszeichnet. Derselbe bildet durch Einwirkung von Schwefel in der Siedehitze Methenylaminophenylmercaptan neben Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff:

$$C_8H_7NS_2 \xrightarrow{S_2} C_6H_4\begin{cases}N\\S\end{cases}\!\!>CH + CS_2 + H_2S.$$

Dieses Zwischenprodukt entsteht sowohl bei der Anwendung von Mono- als auch von Dimethylanilin.

Bei den Versuchen mit den entsprechenden Äthylverbindungen konnte das Auftreten von Benzothiazol nicht bestimmt nachgewiesen werden, hingegen fand sich in den Kondensationsprodukten u. a. auch Äthylmercaptan.

4. Die Einwirkung von Schwefel auf Säurederivate des Anilins.

In den Säureaniliden sind wieder die Bedingungen gegeben für die Bildung des Thiazolringes durch Einwirkung von Schwefel. Auch die erwähnten Bildungsweisen des Benzothiazols aus Mono- und Dimethylanilin sind aufzufassen als Thiazolsynthesen nach diesem Prinzipe, die jedoch unter den ungünstigsten Bedingungen durchgeführt wurden.

A. W. v. Hofmann, der Entdecker der Benzothiazole, erhielt einen Vertreter dieser Klasse durch Einwirkung von Schwefel auf **Phenylbenzamid** [31]) $C_6H_5 \cdot CO — NH \cdot C_6H_5$ (Benzoylanilin). Wenn 2 Teile (besser 3 Teile) desselben mit 1 Teil Schwefel einige Stunden bis zum Sieden erhitzt werden, dann erstarrt die ganze Masse nach dem Abkühlen zu einem Kuchen von schwach kristallinischem Gefüge. Durch Auskochen mit

[31]) A. W. v. Hofmann, Ber. 12, 2359 (1879).

Salzsäure und Verdünnen des Salzsäureauszugs mit viel Wasser kann der neue Körper in schönen Nadeln erhalten werden. Daneben bleiben geringe Mengen eines Harzes zurück. Eine sehr einfache Reinigungsmethode ist die Destillation.

Hofmann formuliert die Entstehung der neuen Base folgendermaßen:

$$C_{13}H_{11}ON + S = C_{13}H_9SN + H_2O,$$

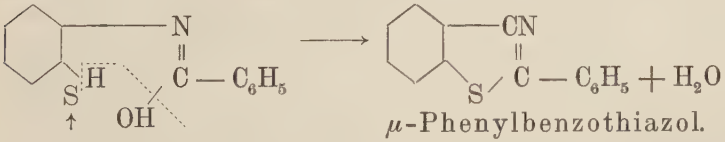
ohne sich auf weitere Spekulationen einzulassen. Darin findet lediglich die Entstehung von Wasser entsprechenden Ausdruck. Neben dieser Reaktion verläuft parallel noch eine zweite, wie aus der Entstehung kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff und damit im Zusammenhang aus dem Auftreten von Harzen erkannt werden kann.

Jacobson vermutete nun, daß intermediär die Bildung von Thiobenzanilid[32]) stattfindet:

$$\text{I. } 2\,C_{13}H_{11}NO + 3\,S = SO_2 + 2\,C_{13}H_{11}NS,$$
$$\text{II. } C_{13}H_{11}NS + S = C_{13}H_9NS + SH_2.$$

Es konnte in dem Reaktionsprodukt jedoch keine Spur des Thiobenzanilids nachgewiesen werden.

Wenn man nun, wie ich dies auch später in einem speziellen Fall nachzuweisen versucht habe, annimmt, daß Schwefel in der ersten Stufe seiner Einwirkung auf ein Benzolderivat nicht substituiert, sondern zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff tritt unter Bildung von Thiophenol, läßt sich sofort eine einfache Deutung des äußerlich kompliziert erscheinenden Vorganges geben:



μ-Phenylbenzothiazol.

Die glatte Bildung des μ-Phenylbenzothiazols erklärt sich demnach als einfache Anhydrisierung des intermediär entstandenen o-Mercaptobenzoylanilins unter Ringschluß (Bildung des beständigen Fünfrings). Die sekundäre Reaktion, welche durch

[32]) P. Jacobson, Ber. 19, 1067 (1886).

die Entwicklung von Schwefelwasserstoff gekennzeichnet ist, wäre demnach die Bildung von (nicht kristallisierbaren) Polysulfiden unter Wegoxydation des Mercaptanwasserstoffs und Addition von Schwefel an das zunächst entstehende Disulfid. Diese Nebenreaktion tritt in dem speziellen Falle in den Hintergrund.

Im Anschluß an diese Reaktion behandelte A. W. v. Hofmann die Einwirkung von Schwefel auf Fettsäureanilide.[33])

Formanilid entwickelt, mit der halben Gewichtsmenge Schwefel über freiem Feuer erhitzt, reichliche Mengen Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd. Gleichzeitig destillieren Anilin und Spuren von Methenylamidophenylmerkaptan über. Der Vorgang verläuft also nur zum geringsten Teile nach folgender Richtung:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CHO + S = C_6H_4 \begin{cases} N \\ S \end{cases} CH + H_2O.$$

Die größere Menge erleidet eine Umbildung, welche auf der für Formanilid charakteristischen Abspaltung von Kohlenoxyd und Regenerierung von Anilin beruht.[34]) Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff gehört einer weiteren Reaktion an, in welcher Thioanilin erzeugt wird.

Die Einwirkung von Schwefel auf **Azetanilid** bei höherer Temperatur erfolgt bereits wesentlich in der erwünschten Richtung der Thiazolbildung. Wenn eine Mischung von Azetanilid und Schwefel im Verhältnis 5 : 3 etwa 30 Stunden im Sieden gehalten wird, dann bildet sich, nachdem die stürmische Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sich verlangsamt hat, am Rande der Schmelze eine Wolke glänzender Flitter. Gleichzeitig destilliert ein Öl über, welches ein Gemenge von Anilin, Essigsäure, Azetanilid, Äthenylamidophenylmercaptan darstellt. Die letztere Base entsteht jedoch in sehr geringer Menge.

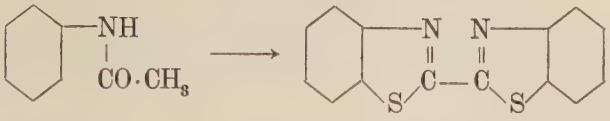
Wenn man den Retorteninhalt im Luftstrome sublimiert, so bildet sich in der Vorlage eine prachtvolle Kristallisation

---

[33]) A. W. v. Hofmann, Ber. 13, 1223 (1880).

[34]) Monatsber. d. Berl. Akademie 1866, 685 (A. W. v. Hofmann).

großer, gelblich gefärbter Nadeln von Oxalylamidophenylmercaptan:



Acetanilid Oxalylamidophenylmercaptan.

Über die Vorgänge bei dieser Reaktion spricht sich A. W. v. Hofmann folgendermaßen aus:

„Wenn 2 Moleküle Azetanilid und zwei Atome Schwefel das Material zu einem Molekül Oxalsäurederivat geliefert haben, so bleibt noch über einen Atomkomplex $C_2H_{10}O_2$ Rechenschaft zu geben, für dessen Zerstörung allerdings noch ein Überschuß von Schwefel zur Verfügung steht. Ein Teil desselben findet sich wohl in den entwickelten Gasen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff, ein Teil zumal auch in der überdestillierenden Essigsäure wieder. Es bleibt jedoch unentschieden, in welcher Art der Rest von Kohlenstoff austritt, ob er in Methylmercaptan oder in Methylsulfid verwandelt wird, oder ob er sich in den harzigen Produkten, welche neben dem Oxalsäurederivat entstehen, wiederfindet. Schwefelkohlenstoff wird in der Reaktion nicht gebildet. Man könnte auch annehmen, daß sich in erster Linie ein azetyliertes Thioanilin

$$CH_3CO\cdot NH\cdot C_6H_4 - S - C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$$

bildet, welches bei der weiteren Einwirkung von Schwefel in die Oxalylverbindung, Essigsäure und Schwefelwasserstoff zerfalle:

$$C_{16}H_{16}N_2O_2S + S_3 = C_{14}H_8N_2S_2 + C_2H_4O_2 + 2\,SH_2.$$

Allein abgesehen davon, daß die Quantität der in Freiheit gesetzten Essigsäure eine minimale ist, gibt die Gleichung auch von der Entwicklung von Kohlensäure keine Rechenschaft."

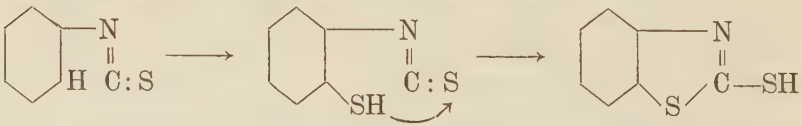
Propionylanilid gibt bei der Schwefelung ebenfalls den Oxalsäurekörper, allein in geringer Ausbeute neben zahlreichen anderen Produkten.

In ähnlicher Weise stellte Hofmann noch dar das Bernsteinsäure-, Phtalsäure-, Glycolsäure-, Phenylessigsäure- und Zimmtsäurederivat des Amidophenylmercaptans.

Aus den analogen Derivaten der Naphtalinreihe bilden sich die entsprechenden Naphtylkörper ungleich schwieriger als die Phenylverbindungen. Auch sind deren Eigenschaften weniger bestimmt ausgesprochen als die der korrespondierenden Benzolverbindungen. Das Bild der Reaktion ist bei α- oder β-Derivaten das gleiche.[35])

Die Entstehung des Oxalylamidophenylmercaptans erfolgt auch aus Systemen, welche den Verlauf der Reaktion nach dieser Richtung hin von vornherein nicht vermuten ließen. So erhielt Lang[36]) beim Erhitzen von Anilin, Glycerin und Schwefel am Rückflußkühler nach 50—60 stündiger Reaktionsdauer μ-Dibenzothiazol.*) Die Ausbeuteverhältnisse sind jedoch ungünstiger als bei Verwendung von Acetanilid. Tritt α-Naphtylamin an Stelle des Anilins, so entsteht Oxalylamido-α-naphtylaminmercaptan.

Im Anschluß an die Einwirkung von Schwefel auf Säureanilide soll eines Vorganges gedacht werden, bei welchem man durch einfache Schwefelung zu sonst schwer zugänglichen Derivaten des Benzothiazols gelangt. Die Tatsache, daß Azobenzol mit Schwefelkohlenstoff μ-Benzothiazolsulfhydrat gibt, veranlaßte Jacobson[37]) zu folgender Überlegung: Die Reaktion zwischen den genannten Körpern ist empirisch leicht verständlich, wenn man annimmt, daß die Azobindung gesprengt wird und infolge davon der zweiwertige Rest $C_6H_5 — N =$ mit dem zweiwertigen Rest $= C = S$ sich zu einem Molekül Senföl vereinigt, während ein Atom Schwefel abgeschieden wird. Dieses Atom Schwefel reagiert aber weiter auf das Senföl und es entsteht das genannte Mercaptan des Benzothiazols:



Phenylsenföl Intermediärprodukt μ-Mercaptobenzothiazol.

[35]) A. W. v. Hofmann, Ber. 20, 1798 (1887).
[36]) Lang, Ber. 25, 1902 (1892).
*) Über Acroleïnanilin (?).
[37]) P. Jacobson und A. Frankenbacher, Ber. 24, 1400 (1891).

Die Versuche, bei welchen **Phenylsenföl** oder die beiden (α u. β) Naphtylsenföle mit der berechneten Menge Schwefel auf Temperaturen von 250—260° erhitzt wurden, lieferten das Mercaptan in so reichlicher Menge, daß dessen Darstellung auf diese Weise leicht durchgeführt werden kann.

5. Die Einwirkung von Schwefel auf Phenole.

Die Phenole reagieren mit Schwefel in ähnlicher Weise wie die Amine, es sind jedoch die Phenolalkalisalze zur Reaktion weit geeigneter als die freien Phenole. Die Gegenwart von Wasserstoffjonen scheint auf die Sulfidbildung hemmend resp. die Anwesenheit von Alkali begünstigend einzuwirken. So reagiert z. B. eine alkoholische Resorzinlösung beim Erwärmen mit Schwefel und Abwesenheit von Alkali bei Wasserbadtemperatur nicht.

Haitinger hat als erster die Einwirkung von Schwefel auf **Phenolnatrium** studiert.[38]) Er erhitzte 2 Mol. des Salzes mit 1 Atom Schwefel auf 180—200° und unterwarf das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation. Als Rückstand hinterbleibt ein zähes, schwarzes Harz; aus dem Destillat, welches beträchtliche Mengen Phenol enthält, scheidet sich ein schwefelgelber kristallinischer Niederschlag von

saurem o-Dioxydiphenyldisulfidnatrium

$$HO_{(1)}C_6H_{4(2)}S_2 \cdot C_6H_4 \cdot ONa \cdot 6aq$$

ab, welches durch Oxydation des o-Oxyphenylmercaptans entsteht.

Über die Natur der Schwefelsubstitutionsprodukte des Phenols gibt Richard Möhlau, welcher als erster aromatische Polysulfide genau charakterisierte, wertvollen Aufschluß.[39]) Beim Erhitzen von **Phenol** mit Schwefelnatrium und Schwefel bis zum Verschwinden der Schwefelwasserstoffentwicklung auf 100—115° treten je nach der Menge des zum Natriumsulfid

---

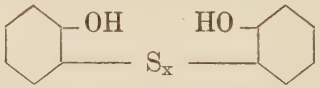
[38]) Haitinger Monatshefte, Chem. 4, 165 (1883).

[39]) R. Möhlau, Chemikerzeitung XXXI, 936 (1907 Nr. 76).

zugesetzten Schwefels bis 8 Atome Schwefel zwischen 2 Phenolreste ein:

$$2\,C_6H_5\cdot OH + S_x = HO\cdot C_6H_4 - S_{x-1} - C_6H_4\cdot OH + SH_2.$$

Es entstehen Phenolpolysulfide, welche als Mischprodukte bisher noch nicht in kristallisiertem Zustande erhalten werden konnten. Dieselben sind gelbe, amorphe Pulver, welche die Neigung haben, Schwefel abzugeben. Durch naszierenden Wasserstoff konnten bei längerer Einwirkung mit Wasserdampf flüchtige Körper erhalten werden. Diese wandeln sich an der Luft in schwefelärmere Phenolverbindungen mit ähnlichen Eigenschaften wie die Ausgangsmaterialien um. Unter denselben konnte Möhlau auch Haitingers o-Dioxyphenyldisulfid feststellen. Letzteres geht durch Aufnahme von Schwefel wieder in Polysulfid über. Auch die Harze, welche bei der Wasserdampfdestillation des Haitingerschen Reaktionsproduktes hinterbleiben, sind im wesentlichen Polysulfide des Phenols. Die Konstitution derselben ist folgende:



Phenolpolysulfide.

Die Sulfide der **Naphtole** wurden von Dahl & Co. als Komponenten für Azofarbstoffe verwendet.[40]) Ihre Darstellung geschieht durch Verschmelzen der Ausgangsmaterialien mit Schwefel, Lösen der Schmelze in heißer Natronlauge, Filtrieren und Ausfällen der Thiokörper durch Säuren. Dahl erhielt bereits ein β-Naphtolsulfid in Kristallen vom Schmelzpunkt 214°.

M. Lange bearbeitete die Reaktion zwischen Schwefel und **β-Naphtolnatrium.**[41]) Beim Kochen einer Lösung von 2 Mol. β-Naphtol in mehr als der berechneten Menge Natronlauge mit überschüssigem Schwefel löst sich derselbe allmählich. Bei hinreichender Konzentration scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, und die Masse verwandelt sich in einen dicken Brei, welcher nach dem Auswaschen bereits

[40]) DRP. 35788 (Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenf. I, 537).
[41]) M. Lange, Ber. 21, 260 (1888).

reines Produkt darstellt. Aus den Mutterlaugen fallen auf Säurezusatz noch gelbe, schwefelhaltige Körper aus.

Der weiße Niederschlag liefert beim Umkristallisieren weiße Nadeln von

β-Naphtoldisulfid $HO \cdot C_{10}H_6 - S - S - C_{10}H_6 \cdot OH$,

welche mit dem im DRP. 35788 beschriebenen Körper identisch sind. Die in den Mutterlaugen enthaltene gelbe Verbindung bildet nach dem Umkristallisieren lange eigelbe Nadeln von gleicher Zusammensetzung wie das obige Disulfid. Sie sind leichter löslich und besitzen größere Azidizität als das weiße Produkt.

Letzteres entsteht ausschließlich, wenn man die Darstellung nach dem Bleioxydverfahren vornimmt.

Bei der Einwirkung von Schwefel auf **Resorzin**[41]) in alkalischer Lösung scheiden sich nach Zusatz von Säure aus dem Reaktionsprodukt gelbe Flocken aus, welche jedoch allen Kristallisationsversuchen trotzten. Das gereinigte Produkt, Thioresorzin, enthält etwa 4 Atome Schwefel auf zwei Resorzinreste.

6. Versuche, bei welchen eine (primäre) Kernsubstitution durch Schwefel nicht festgestellt wurde.

O. Wallach vermutet, daß, gleichwie Methylenwasserstoff in Gegenwart benachbarter negativer Gruppen durch positive Substituenten ersetzt werden kann, der Ersatz der Methylenwasserstoffe durch negative Gruppen möglich ist, wenn unmittelbar an Methylen basische Gruppen gebunden sind.[42]) Als negatives eintretendes Element wählt er Schwefel und führt die Substitution in genanntem Sinne an **Benzylanilin**

$$C_6H_5 - CH_2 - NH \cdot C_6H_5$$

aus. Dasselbe reagiert bei 220° mit Schwefel in folgender Weise:

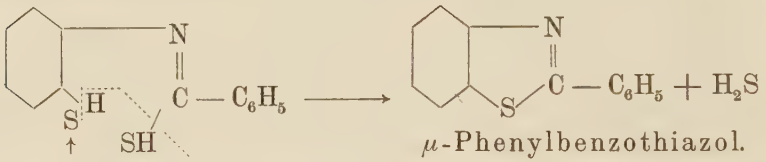
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 \xrightarrow{2S} C_6H_5 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2S.$$

Es entsteht also Thiobenzanilid (prachtvolle gelbe durch-

[42]) O. Wallach, Ann. 259, 300 (1890).

sichtige Prismen), und zwar, wie Wallach feststellte, in glatter Reaktion. (Jakobson konnte aus Benzanilid selbst nicht das Thiobenzanilid herstellen.)[32])

Dieses Thiobenzanilid verschwand aber bei höherer Temperatur (250—260°) und bei längerem Erhitzen. Statt desselben konnte nun der Schmelze ein kristallinischer Körper entzogen werden, welcher identisch war mit dem Hofmannschen Benzenylamidophenylmercaptan (S. 14). In Analogie mit der Schwefeleinwirkung auf Benzoylanilin muß auch hier Ringschließung angenommen werden, welche, ähnlich wie bei Benzanilid verlaufend, in diesem Falle zur Abspaltung von Schwefelwasserstoff führt:

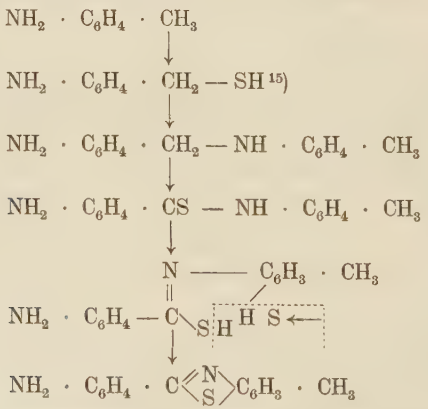


μ-Phenylbenzothiazol.

J. H. Ziegler gelang es, in analoger Weise durch Verschmelzen von Benzyl-p-toluidin mit Schwefel Benzenylamidotolylmercaptan herzustellen.[15])*) In naher Beziehung hierzu

---

*) Im Zusammenhang mit dem auf S. 8 ff. Gesagten lassen sich für die Entstehung von Dehydrothiotoluidin folgende Phasen annehmen:

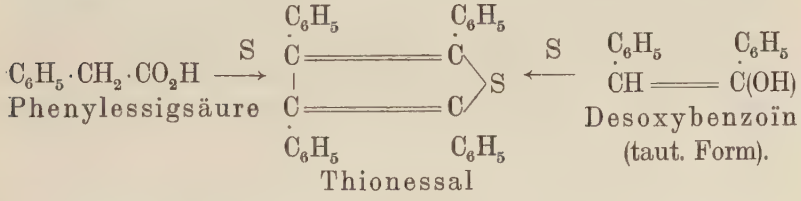


Hierbei ist die möglicherweise vorhergegangene Entstehung von Polythio-p-toluidin nicht berücksichtigt.

stehen die Synthesen des Thiazolringes nach DRP. 165126 und 165127 (s. S. 9 Anm.).

Wallach stellt auch fest, daß **Tetramethyldiamidodiphenylmethan** in überraschend leichter Weise mit 2 Atomen Schwefel reagiert[42]) (230°) unter Bildung der dem Michlerschen Keton entsprechenden Schwefelverbindung (vgl. auch Auramindarstellung). In ähnlicher Weise ließ sich aus **Benzylamin** und Schwefel beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 180° Thiobenzamid gewinnen.[42])

Nach Ziegler äußert sich bei Benzolderivaten, welche nur durch eine Kohlenstoffkette substituiert sind, die Schwefeleinwirkung nur in einer Veränderung der Seitenkette.[43]) So reagiert z. B. Schwefel auf **Diphenylmethan** — wenn man nur die Endprodukte ins Auge faßt — bei 200° einfach oxydierend, so daß Tetraphenyläthan entsteht. **Phenylessigsäure** gibt, mit wenig Schwefel erhitzt, ein weißes Produkt vom Schmelzp. 181—182° (s. u.). In analoger Weise reagiert **Desoxybenzoïn**. Aus der Schwefelschmelze konnte nach mühevoller Reinigungsmethode ebenfalls der bei 181—182° schmelzende Körper isoliert werden. Beide Reaktionen verlaufen also im gleichen Sinne:



Der gemeinsam entstehende Körper ist Tetraphenylthiophen (Thionessal). Derselbe entsteht übrigens auch bei der trockenen Destillation von Benzyldisulfid.[44]) Hierdurch wird deutlich demonstriert, wie durch Wärmezufuhr Verbindungen von der Polysulfidform in Körper von der Monosulfidform übergehen.

---

[43]) J. H. Ziegler, Ber. 21, 779 (1888); Ber. 23, 2473 (1890).

[44]) Fromm und Achert, Ber. 36, 534 (1903).

Die Einwirkung von Schwefel auf Meta-Toluylendiamin.

Erster Teil.

Über die Einwirkung von Schwefel auf Meta-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung.

Wissenschaftliche Arbeiten über die Schwefelung von Metadiaminen sind bisher nicht bekannt geworden. Die Praxis hat jedoch schon seit längerer Zeit Metadiamine erfolgreich als Ausgangsprodukte für schwefelhaltige Verbindungen herangezogen. Von den Monaminen unterscheiden sich Metadiamine durch die erhöhte Leichtigkeit, mit welcher sie mit Schwefel reagieren. Es genügt bereits, eine alkoholische Lösung derselben nach Zusatz von Schwefel in gelindem Sieden zu erhalten, um eine von Schwefelwasserstoffentwicklung begleitete lebhafte Reaktion hervorzurufen. Derartige Prozesse sind auch durch Patent geschützt.

Verfahren zur Darstellung geschwefelter Basen aus m-Diaminen.[45])

DRP. 86096 (Kl. 12) ert. 17. II. 1896 an Kalle & Co., Akt.-Ges. Biebrich a. Rh.

Die primären m-Diamine liefern, in einem Lösungsmittel mit Schwefel gekocht, unter lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff wohl charakterisierte schwefelhaltige Basen.

---

[45]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenf. IV, 1055.

o- und p-Diamine geben nach den bisherigen Beobachtungen diese Reaktion nicht.

Von den in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft XVII S. 2658 beschriebenen Produkten unterscheiden sich die nach diesem Verfahren hergestellten Verbindungen durch ihre bedeutend geringere Löslichkeit in Alkohol und ihre Kristallisationsfähigkeit. Die in derselben Zeitschrift, Jahrg. XXII S. 849 geschilderten schwefelhaltigen Körper sind Derivate von Orthodiaminen, während die vorliegenden Körper sich von Metadiaminen ableiten.

Zur Darstellung dieser neuen geschwefelten Körper verfährt man wie folgt:

10,8 kg m-Phenylendiamin werden in ungefähr 80 kg Spiritus gelöst und mit 6,4 kg Schwefel am Rückflußkühler gekocht. Alsbald beginnt die Reaktion unter starker Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Sobald diese aufhört (5—6 Stunden) ist die Reaktion zu Ende. Der Alkohol wird nun abdestilliert und der ölige Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat wird durch Soda die neue Base als grüngelber Niederschlag ausgefällt. Dieselbe ist in Wasser vollkommen unlöslich, auch die meisten organischen Lösungsmittel nehmen sie nur wenig auf, verhältnismäßig leicht löst sie sich dagegen in Essigäther, Aceton oder Eisessig. Aus einer Mischung von Aceton und Alkohol kristallisiert sie in schönen grüngelb gefärbten prismatischen Nadeln, die bei ungefähr 73° schmelzen. Mit Säuren bildet diese neue Schwefelbase wohl charakterisierte Salze, von denen das Chlorhydrat sehr leicht, das Sulfat aber nur schwer in Wasser löslich ist. Man kann in obigem Beispiel den Alkohol auch durch andere Lösungsmittel des Diamins, wie Wasser, Holzgeist, Benzol, Eisessig usw. ersetzen. Ein Zusatz von Alkali begünstigt im allgemeinen den Verlauf der Reaktion.

Wird im Beispiel das m-Phenylendiamin durch das **m-Toluylendiamin** ersetzt, so erhält man eine geschwefelte Base, die in kleinen Warzen kristallisiert und bei 145° schmilzt.

Bei Verwendung von Triamidodiphenyl (aus m-Mononitrobenzidin) entsteht nach dem gleichen Verfahren ein geschwefeltes

Produkt, das in kleinen Blättchen kristallisiert, die bei etwa 190° unter Schwarzfärbung schmelzen.

Auch das Triamidobenzol (1, 2, 4) läßt sich in eine geschwefelte Base überführen, die sich aber nur schwer in kristallisiertem Zustand erhalten läßt.

Die neuen Produkte finden zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung.

Anmerkung: Die im Patenttext zitierten Arbeiten behandeln:

1. Ber. 17, 2656 (1884): Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf m-Phenylendiamin (P. Gucci). Beim Kochen gleicher Teile m-Phenylendiamin und Schwefelkohlenstoff mit der dreifachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols entstehen nach intensiver Reaktion dünne, scharf begrenzte, karminrote Kristalle. Sie sind nicht sehr beständig und haben die Zusammensetzung:

$$C_8H_6N_2S_3 = C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\rangle CS \cdot CS_2.$$

2. Ber. 22, 849 (Ref.) (1889). Referat über DRP. 49191 der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld. Darstellung von Kondensationsprodukten des Orthophenylendiamins durch Einwirkung von Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit mit oder ohne Anwendung eines Lösungsmittels.

Es entstehen hierbei die sogen. „Piazthiole“:

(vgl. Hinsberg, Ber. 22, 862, 2895, 1393).

Die bei diesen Reaktionen entstehenden Verbindungen haben noch nicht Farbstoffcharakter, besitzen jedoch bereits Körperfarbe. Bei allen im Patenttext angeführten Metadiaminen ist mindestens eine o- bezw. p-Stelle zu den beiden Aminogruppen unbesetzt. Dies scheint unbedingtes Erfordernis für die leichte Durchführbarkeit der Schwefelung zu sein und steht völlig im Einklang mit der schon oftmals beobachteten Reaktions-

begünstigung,[12]) die, ausgehend von Substituenten, welche nach „ortho-“ und „para“ orientieren, in erhöhtem Maße vorhanden ist, sobald dieselben zueinander in m-Stellung sich befinden.[46])

Von den genannten Basen bot das „Thio-m-toluylendiamin“ besonderes Interesse. Denn mit größter Wahrscheinlichkeit steht es in innigem Zusammenhang mit den gelben Schwefelfarbstoffen, welche aus m-Toluylendiamin und Schwefel bei höheren Temperaturen oder aus der geschwefelten Base und Natriumpolysulfid gewonnen werden (Immedialgelb, Thiongelb). Die Annahme, daß in dem Thio-m-toluylendiamin die erste Stufe der Umwandlungen von m-Toluylendiamin bei dessen Überführung in gelbe Schwefelfarbstoffe vorliegen würde, ist äußerst naheliegend.

Darstellung der Thiobase des m-Toluylendiamins nach DRP. 86096.

Eine Lösung von 25 g Metatoluylendiamin in 200 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 13 g Schwefel 5—6 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten. Bald fängt der Alkohol an, lebhaft zu schäumen unter Entwicklung beträchtlicher Mengen von Schwefelwasserstoff. Die Lösung färbt sich gelb, die Nuance vertieft sich mit zunehmendem Verschwinden des Schwefels. Auch die Schwefelwasserstoffentwicklung läßt nach, ohne jedoch vollständig aufzuhören. Nach dem Wegdestillieren des Alkohols wird der zurückbleibende ölige Rückstand unter starker Kühlung in verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung rasch filtriert. Durch konzentrierte Sodalösung fällt aus dem rotgelben Filtrat die Thiobase in Form gelber Flocken aus.

Das **geschwefelte Toluylendiamin** ist ein gelbes, durch oxydierende Einflüsse grünstichiges amorphes Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt (schmilzt bereits unter heißem Wasser). Es löst sich nicht oder nur spurenweise in Wasser, Äther, Benzol,

[46]) vgl. Jul. Obermiller, Journal f. pr. Chemie 75 (2) 24 (1907 77 (2) 65 (1908).

Ligroïn, gut in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, leicht in Eisessig, Aceton, Pyridin. Aus den Lösungen konnten bis jetzt keine Kristalle erhalten werden.

Verdünnte Säuren lösen leicht. Aus der nicht zu verdünnten salz- resp. schwefelsauren Lösung werden durch die konzentrierten Säuren die nun schwer löslichen Salze gefällt. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert sehr lebhaft unter Rotfärbung der Lösung, welche nach längerer Einwirkung gelb wird. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird zunächst fein verteilter Schwefel abgeschieden; beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler. Die wässerigen Salzlösungen trüben sich langsam infolge Abscheidung fein verteilten Schwefels, der sich beim Erwärmen rasch vermehrt.

Alkalihydroxyde, Ammonhydroxyd und die entsprechenden Karbonate fällen aus den Salzlösungen die Base in Form gelber Flocken. Schwefelalkalien lösen glatt. Nitrit gibt in den schwach sauren Lösungen die Vesuvinreaktion.

Die geschwefelte Base wird durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure, salzsaures Zinnchlorür usw.) unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von fein verteiltem Schwefel reduziert zu einem alkalilöslichen Körper.

In einer alkoholischen Lösung findet nach Zusatz von etwas Quecksilber schon in der Kälte die Bildung von Schwefelquecksilber statt. Ebenso wird eine Silbermünze rasch geschwärzt. Ammoniakalische Silberlösung gibt augenblicklich Veranlassung zur Entstehung von Schwefelsilber durch darin suspendierte Base; alkalische Bleisalzlösung wird ebenso ohne Wärmezufuhr, jedoch langsamer verändert.

Beim Erhitzen der trockenen Base im Röhrchen findet zunächst Abspaltung von Schwefel (Entwicklung von Schwefelwasserstoff) statt; bei Temperatursteigerung entwickelt sich auch Ammoniak.

Gewinnung von kristallisiertem „Thiotoluylendiamin“ aus der schwefelhaltigen Base.

Man löst die Rohbase in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und fällt durch Zugabe des 2—3fachen Volums konzentrierter Säure (s = 1,19) das nun schwer lösliche Hydrochlorid der Base aus. Diese Operation wird nach 24stündigem Stehen wiederholt, das erhaltene Salz in ziemlich viel Wasser gelöst und daraus mit konzentrierter Glaubersalzlösung die gereinigte Thiobase in Form schöner hellgelber Flocken abgeschieden (im Filtrat sind unreine Produkte gelöst). Die erhaltene Base wird nun in der gerade notwendigen Menge verdünnter Salzsäure aufgenommen, durch konzentrierte Natriumazetatlösung gefällt und der abgeschiedene Körper sofort der fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen. Zunächst scheiden sich aus den heiß gesättigten, dunkel gefärbten Lösungen etwas derbe, kristallähnliche Gebilde, hernach gelbbraune Krusten ab, welche noch nicht reine Substanz darstellen. Die letzten Fraktionen aus den rein goldgelb gefärbten Lösungen liefern schöne gelbe, büschelförmig gruppierte Nädelchen. Diese wurden noch zweimal umkristallisiert und waren dann analysenrein. Ausbeute: wenige Gramm kristallisierter Base.

Kristallisiertes Thiotoluylendiamin. Hellgelbe Nadeln, welche unter Zersetzung (zunächst Röterwerden) bei langsamer Wärmezufuhr gegen 197° zu einer gelbroten Flüssigkeit schmelzen. Bei raschem Erhitzen im vorgewärmten Bade konnte der Schmelzpunkt höher gefunden werden: bis gegen 205°. Die Lösungsverhältnisse sind wie bei den Polysulfiden, die Lösungen sind rein hellgelb. In Wasser ist die Base, namentlich in der Wärme, nicht ganz unlöslich. Die Reaktionen sind ähnlich wie bei der oben beschriebenen „Rohbase“, doch wegen der größeren Einheitlichkeit der Substanz schärfer. Oxydationsmittel liefern schwarze bis braune Niederschläge resp. rote Lösungen, welche bei intensiver Einwirkung gelb werden. Schwefelalkalien und Natriumbisulfit lösen rasch. Reduktionsmittel erzeugen einen alkalilöslichen Körper.

Die beiden Thio-m-toluylendiamine unterscheiden sich von

einander durch ihr charakteristisches Verhalten gegenüber einer Reihe von Reagentien:

Reagens	amorphes Thio-m-toluylendiamin	kristallisiertes Thio-m-toluylendiamin
1. Verdünnte Säuren (HCl, H_2SO_4).	a) Die wässerigen Lösungen der Salze trüben sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen infolge Schwefelabscheidung.	a) Wässerige Salzlösungen scheiden selbst bei längerem Kochen keinen Schwefel ab.
	b) Alkalien fällen aus den Salzlösungen gelbe amorphe Base.	b) Alkalien fällen gelbe Flocken, welche fast momentan kristallinisch und hellschwefelgelb werden.
2. Konzentrierte Schwefelsäure.	Schwefelabscheidung, bei schwachem Erwärmen Dunklerwerden der Lösung.	Bei vorsichtigem Erwärmen Lösung mit himbeerroter Farbe.
3. Alkalische Bleisalzlösung.	Feste, feinst gepulverte Base, in kalter alkal. Bleisalzlösung suspendiert, gibt Anlaß zur Bildung von schwarzem Schwefelblei.	Bei analoger Behandlung tritt selbst nach wochenlangem Stehen keine merkliche Veränderung ein.
4. Metallisches Quecksilber.	Quecksilber wird durch die alkoholische Lösung der Base schon in der Kälte in Schwefelquecksilber umgewandelt.	Keine deutliche Einwirkung, selbst bei längerem Stehen.
5. Saure Reduktionsmittel (Zn + HCl, $SnCl_2$ + 2 HCl usw.).	In der Kälte tritt bereits Entwicklung von Schwefelwasserstoff, gewöhnlich auch Abscheidung fein verteilten Schwefels ein. Das Reduktionsprodukt ist alkalilöslich.	Es erfolgt Reduktion zu dem gleichen alkalilöslichen Produkt ohne die erwähnten Begleiterscheinungen.

Ammoniakalische Silbersalzlösung bewirkt in beiden Fällen Abscheidung von Schwefelsilber.

Konstitution und Synthese des kristallisierten Thiotoluylendiamins.

Die Schwefel- und Stickstoffbestimmung gab für das kristallisierte Thio-m-toluylendiamin folgende Werte:

1 a. 0,0988 g Substanz gaben 0,1513 g $BaSO_4$
1 b. 0,1091 g Substanz gaben 0,1668 g $BaSO_4$
2. 0,1093 g Substanz gaben 18,1 ccm N (718 mm, 19° C).

Gefunden: S 21,03 %, 21,01 %
N 18,29 %.

Die Zahlen weisen darauf hin, daß auf einen Toluylendiaminrest ein Atom Schwefel trifft. Die Formel $(C_7H_9N_2S)_x$ besitzt den Vorzug größerer Wahrscheinlichkeit gegenüber der Formulierung $(C_7H_8N_2S)_x$.

$C_7H_9N_2S$ Ber.: S 20,93 %
N 18,30 %.

1. Bestimmung der Amidogruppen.

Daß bei der Schwefelung des m-Toluylendiamins Amidogruppen intakt geblieben sind, geht hervor aus der Säurelöslichkeit des Reaktionsproduktes sowie aus der für m-Diamine charakteristischen Abscheidung von Salzen aus den wässerigen Salzlösungen durch konzentrierte Säuren. Das Verhalten der kristallisierten Base gegen Nitrit in schwach saurer Lösung — es entsteht fast augenblicklich intensive Braunfärbung der Lösung resp. ein voluminöser brauner Niederschlag (Vesuvinreaktion) — deutet sogar noch auf das Vorhandensein metaständiger Aminogruppen hin. (Im Filtrat von den Abscheidungen konnte bei Gegenwart von etwas Salzsäure mit Baryumchlorid Schwefelsäure nachgewiesen werden, Abspaltung von Schwefel?) Die Diazolösungen kuppelten, z. B. mit R-Salz oder Naphtolnatrium rot, mit Resorcin gelb.

Die Anzahl der im Molekül vorhandenen Aminogruppen wurde bestimmt durch Feststellung der zur Diazotierung notwendigen Menge Nitrit. Da sich nun der Thiokörper in normaler Weise nicht diazotieren ließ, bedurfte das Verfahren einer besonderen Modifizierung.

Peter Grieß, welcher als erster Metadiamine diazotierte, stellte fest, daß die Bildung von Bismarckbraun ähnlichen Produkten unterbleibt, wenn bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Säure wenig Diamin mit viel salpetriger Säure

zusammentrifft.[46]) Nach ähnlichen Grundsätzen sind schon mehrfach in der Praxis Diazotierungen von m-Diaminen vorgenommen worden.[47]) Ich suchte nun, diesen Verhältnissen möglichst gerecht zu werden durch Verwendung einer relativ konzentrierten Nitritlösung zur Diazotierung der stark verdünnten, viel überschüssige Säure enthaltenden Lösung des Thiokörpers.

Ausführung: a) Einstellung einer ca. $\frac{n}{10}$-Nitritlösung auf eine $\frac{2}{10}$ n-Natriumsulfanilatlösung.

10,0 ccm der $\frac{2}{10}$ n-Lösung von sulfanilsaurem Natrium erforderten zur Diazotierung bis zur bleibenden Blaufärbung von Jodkaliumstärkekleisterpapier 20,9; 20,9 ccm Nitritlösung.

10,45 ccm Nitritlösung entsprechen $^1/_{1000}$ Mol. $NaNO_2$.

b) Diazotierung des Thiokörpers.

0,1290 g Base wurden in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure gelöst und zu der mit Wasser auf etwa 300—400 ccm verdünnten Lösung 75—100 ccm konzentrierte Salzsäure (s = 1,19) gegeben. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird diazotiert bis zur bleibenden Blaufärbung von Jodkaliumstärkekleisterpapier. Hiezu notwendige Nitritmenge: 17,9 ccm.

Die entstandene Diazolösung war gelb bis gelbbraun von Farbe, gegen das Ende trübte sie sich schwach, wodurch aber das schließliche Resultat kaum beeinflußt wurde.

Unter Zugrundelegung der Formel $C_7H_9N_2S$ berechnen sich für $^1/_{1000}$ Mol. kristallisierte Base:

21,0 ccm (theoret. 20,9 ccm) Nitritlösung.

$^1/_{1000}$ Mol. Substanz bedürfen also zur Diazotierung $^2/_{1000}$ Mol. Nitrit, d. h. in $C_7H_9N_2S$ sind zwei Amidogruppen vorhanden. **Im m-Toluylendiamin sind also bei der Schwefeleinwirkung die beiden Aminogruppen nicht angegriffen worden.**

---

[46]) P. Grieß, Ber. 19, 317 (1886).

[47]) vgl. DRP. 103660, 103685.

2. Untersuchungen über die Bindung des Schwefels.

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Vorgang der Schwefelung zeigt an, daß im Toluylendiaminmolekül Wasserstoff durch Schwefel ersetzt wurde. Nachgewiesen wurde bereits, daß die Aminogruppen sich an der Reaktion nicht beteiligt haben, wodurch die Möglichkeit des Eintrittes von Schwefel eingeschränkt wird auf die Substitution von Kernwasserstoff oder Methylwasserstoff. Es lag nahe, dem kristallisierten Thiokörper die Formel $C_7H_9N_2 \cdot S_2 \cdot N_2H_9C_7$ zu erteilen und ihn als Disulfid des m-Toluylendiamins aufzufassen. In der Tat war es möglich, die Disulfidbindung durch folgende Versuche nachzuweisen:

a) Verhalten des Thiokörpers gegen Schwefelnatrium. Schwefelnatrium reduziert Disulfide nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{rcl} R-S & - & S-R \\ (1)\,Na & SNa & \\ & SNa & Na\,(2) \end{array}$$

$$R_2S_2 + 2\,Na_2S = 2\,RSNa + Na_2S_2.$$

Es bildet sich das alkalilösliche Thiophenolsalz, wobei Natriummonosulfid selbst zum Disulfid oxydiert wird.

1,02 g kristallisierter Thiokörper wird mit einer wässerigen Lösung von 0,8 g kristallisiertem Schwefelnatrium ($Na_2S \cdot 9\,aq$) in 30 ccm Wasser gelinde erwärmt. Es ging etwa die Hälfte der Base in Lösung und erst nach erneutem Zusatz von 0,8 g Schwefelnatrium tritt völlige klare Lösung ein.

Nach Zusatz von Säure erfolgt neben starker Schwefelwasserstoffentwicklung massenhafte Abscheidung von Schwefel. Die Lösung wird nach vorsichtigem kurzen Erwärmen auf dem Wasserbade sorgfältig filtriert und das klare Filtrat neutralisiert. Dabei scheidet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag ab, welcher sich in Alkalien und Säuren glatt löste.

b) Verhalten des Thiokörpers gegen naszierenden Wasserstoff. Disulfide werden durch naszierenden Wasserstoff zu Mercaptan reduziert:

$$R-S-S-R + 2\,H = 2\,R-SH.$$

Eine Probe des Thiokörpers wird in überschüssiger Salzsäure gelöst und zur sauren Lösung etwas Zinkstaub gegeben. Nach längerer Einwirkungsdauer wird die klare, etwas verdünnte Lösung mit überschüssiger, gesättigter Lösung von Natriumazetat versetzt. Es scheidet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag ab, welcher sich genau verhält wie obiger.

c) Oxydation des alkalilöslichen Reduktionsproduktes durch Luftsauerstoff. Wenn das alkalilösliche Reduktionsprodukt ein Mercaptan ist, so läßt es sich durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung zum Disulfid (Ausgangsprodukt) zusammenoxydieren:

$$2\,R-S-H+O=R-S-S-R+H_2O.$$

Die abgeschiedenen Körper aus a und b werden getrennt in überschüssigem verdünnten Ammonhydroxyd gelöst und durch die Lösung Luft in mäßigem Strome geleitet. Die anfangs klare Lösung trübte sich bald durch Abscheidung kleiner, deutlich erkennbarer Nädelchen. Die Oxydationsprodukte, die unter sich identisch waren, zeigten nach dem Umkristallisieren gleichen Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial.

Somit ist das kristallisierte Thio-m-toluylendiamin als Disulfid charakterisiert. Die ursprünglich angenommene Formel muß verdoppelt werden: $\mathbf{C_7H_9N_2S_2N_2C_7H_9}$ **Dithio-m-toluylendiamin.**

3. Feststellung des Eintrittsrestes von Schwefel in das Toluylendiaminmolekül.

Die bisherigen Ergebnisse lassen folgende Formulierung des Dithiotoluylendiamins zu:

$$\begin{matrix}NH_2(1)\\NH_2(3)\end{matrix}\!\!>C_7H_5-S-S-C_7H_5\!\!<\!\!\begin{matrix}(1')NH_2\\(3')NH_2\end{matrix}.$$

Unbekannt in dieser Formel ist nur noch der Eintrittsort des Schwefels. Von den verschiedenen Möglichkeiten zur endgültigen Feststellung der Konstitution (Darstellung einer bekannten Toluylendiaminsulfosäure, Abbau des Körpers, Herstellung von Benzothiazolderivaten usw.) wählte ich den m. E.

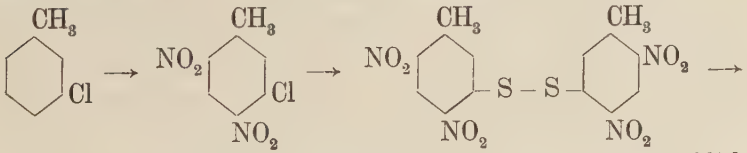
einfachsten Weg der direkten Synthese. Hierzu leiteten mich folgende Überlegungen:

Die für die Substitution in Betracht kommenden Wasserstoffatome sind, da die Aminogruppen bei der Schwefelung intakt geblieben waren, Kernwasserstoff oder Methylwasserstoff. Eine direkte Entstehung von Disulfiden durch Einwirkung elementaren Schwefels unter Substitution von Seitenkettenwasserstoff ist bisher nicht bekannt geworden und bei der niedrigen Temperatur der siedenden alkoholischen Lösung wohl auch ausgeschlossen.

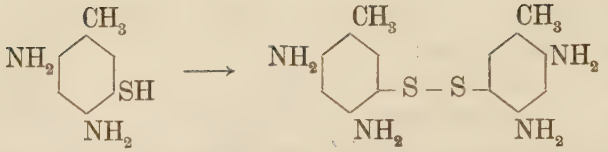
Erwägungen über die Gleichgewichtsverhältnisse im Toluylendiaminmolekül führen zur Feststellung, daß die lockernden Einflüsse der Substituenten, in erster Linie der beiden m-ständigen Aminogruppen in deren o- resp. p-Stellung am deutlichsten zum Ausdruck kommen (wie dies z. B. aus der leichten Bildung von Benzoflavin, Toluylenblau und -rot usw. hervorgeht). Der Eintritt von Schwefel in diese begünstigte Stellung war also äußerst wahrscheinlich, und die Synthese von 1-Methyl-2,4-diaminophen-5-disulfid war durchaus berechtigt.

Synthese von 1-Methyl-2,4-diaminophen-5-disulfid.

Da der Eintritt von Schwefel in Metatoluylendiamin in m-Stellung zu Methyl erfolgen dürfte, ist von m-Chlortoluol auszugehen. In demselben kann durch Einführung zweier Nitrogruppen, deren Stellung derjenigen der Amidogruppen im Toluylendiamin entspricht, das Chlor so leicht beweglich gemacht werden, daß eine Umsetzung mit Natriumdisulfid fast quantitativ verläuft. Das hierbei entstehende Produkt ist die dem Amin analoge Nitroverbindung, aus welcher durch Reduktion über das Mercaptan der Amidokörper erhalten werden kann.



m-Chlortoluol — m-Dinitro-m-chlortoluol — Tetranitroditolyldisulfid



m-Diamino-m-thiokresol Tetraaminoditolyldisulfid.

1. m-Dinitro-m-chlortoluol.

Reverdin und Crépieux erhielten dasselbe durch Nitrieren von m-Chlortoluol mit Salpeterschwefelsäure und stellten dessen Konstitution fest.[48])

5 g m-Chlortoluol werden tropfenweise zu einem Gemisch von 15 g konzentrierter Schwefelsäure und 10 g konzentrierter Salpetersäure unter guter Kühlung gegeben und das Ganze einen Tag sich selbst überlassen. Es beginnt sofort die Bildung des zunächst flüssigen Nitroproduktes, welches bei längerem Stehen oder durch Reiben der Wände mit einem Glasstabe in feste Form übergeführt werden kann. Das Nitriergemisch wird in viel kaltes Wasser oder über Eis gegossen und der ausgeschiedene, fast weiße Körper in möglichst fein verteilte Form gebracht, abgesaugt und gut ausgewaschen (Ausbeute bis 90 %).

Weiße schwach gelbstichige Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 91°.

2. Tetranitroditolyldisulfid.

Die Darstellung wurde ausgeführt unter Zugrundelegung der Arbeiten von Blanksma[49]) über Synthesen aromatischer Disulfide aus nitrierten Halogenbenzolen.

$$2CH_3(NO_2)_2C_6H_2Cl + Na_2S_2 = CH_3(NO_2)_2C_6H_2 - S - S - C_6H_2(NO_2)_2CH_3 + 2NaCl.$$

8,7 g Dinitrochlortoluol werden in 25 ccm Alkohol gelöst. Ferner werden 4,8 g trockenes, kristallisiertes Schwefelnatrium ($Na_2S \cdot 9aq$) in 50 ccm Alkohol, dem einige Tropfen Wasser zugegeben wurden, nach Zusatz von 0,64 g Schwefel gekocht bis

[48]) Reverdin und Crépieux, Ber. 33, 2506 (1900).

[49]) Zentralbl. 1901, 1363 (J. J. Blanksma, Substitutionen und Umwandlungen durch Natriumdisulfid Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 121).

zur völligen Lösung desselben. Hierbei entsteht wohl hauptsächlich Natriumdisulfid.[49a])

Der warmen alkoholischen Lösung des Nitrokörpers fügt man nun unter kräftigem Umschütteln tropfenweise die alkoholische Schwefelnatriumlösung zu. Sofort beginnt unter starker Wärmeentwicklung die Abscheidung des gelben kristallischen Reaktionsproduktes. Man kocht 1—2 Stunden am Rückflußkühler und saugt hernach das schwer lösliche Disulfid von der Mutterlauge ab, wäscht mit Alkohol, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und trocknet. (Ausbeute bis 7,1 g; 84 % der Theorie.)

Hellgelbe stark glänzende Nadeln aus Nitrobenzol und Alkohol, lange gelbe Nadeln aus Solventnaphta + Nitrobenzol oder Lamellen aus Xylol.*) In niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich, leicht löslich in Nitrobenzol, Naphtalin, Benzoësäureester, Anilin (unter Dunklerwerden der Lösung). Pyridin löst leicht; beim Erhitzen tritt lebhafte Reaktion ein, wobei ein brauner Körper entsteht (vgl. Zinke: Über Dinitrophenylpyridoniumchlorid, Ann. 330, 361 u. a.).

Die Substanz wird am Licht, besonders bei direktem Sonnenlicht dunkler. Beim raschen Erhitzen verpufft sie, vor dem Schmelzen (gegen 265°) tritt völlige Zersetzung ein unter Schwarzfärbung.

0,0837 g Substanz gaben 0,0906 g $BaSO_4$

$C_{14}H_{10}O_8N_4S_2$ Gef.: S 14,86 % Ber.: 14,70 %.

[49a]) vgl. Küster und Häberlein, Zeitschr. f. anorgan. Chemie (43) 1905, 53; hier wird festgestellt, daß aus Natriumsulfidlösung und Schwefel kein einheitliches Polysulfid, sondern „komplizierte Gleichgewichte aus verschiedenen Stoffen“ entstehen. — Demgemäß ist auch das durch Umsetzung erhaltene Produkt nicht ganz einheitlich. Ich selbst konnte bei der Reduktion des (Roh-) Nitroditolyldisulfides immer noch Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff feststellen, was auf höhere Polysulfide hinweist.

*) Mit dem Umkristallisieren ist in diesem Falle eine Trennung der Polysulfide vom Disulfid verbunden (ähnlich wie auf S. 29).

3. Tetraaminoditolyldisulfid (synthetisches).

Die Reduktion des Nitroproduktes bot einige Schwierigkeiten wegen der praktischen Unlöslichkeit desselben in den gewöhnlichen Solventien. Eine Reduktion durch wässeriges oder alkoholisches Schwefelnatrium, welches den Nitrokörper zunächst infolge Mercaptanbildung in Lösung brachte und dann auf die Nitrogruppen einwirkte, führte nicht zu dem gewünschten Erfolg: Die entstandenen Körper besaßen nur mangelhaftes Kristallisationsvermögen.

Durch Verwendung einer Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure, welches als saures Reduktionsmittel zur Reduktion von Sulfiden ungleich geeigneter ist als das alkalische Natriumsulfid, wurden sogleich günstige Resultate erzielt. Es entsteht das Mercaptan des m-Toluylendiamins:

$$CH_3(NO_2)_2C_6H_2 — S — S — C_6H_2(NO_2)_2CH_3 + 13\,SnCl_2 + 30\,HCl$$
$$= 2\,CH_3(NH_2 \cdot HCl)_2C_6H_2SH + 13\,SnCl_4 + 8\,H_2O.$$

Dasselbe blieb als salzsaures Salz in Lösung. Eine Isolierung des Mercaptans war unnötig, da dieses sogleich in ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff zu unlöslichem Disulfid oxydiert werden konnte:

$$2\,CH_3(NH_2)_2 — C_6H_2 — S \cdot NH_4 + O + H_2O$$
$$= 2\,NH_4OH + CH_3(NH_2)_2C_6H_2 — S — S — C_6H_2(NH_2)_2CH_3.$$

Je 2,6 g Nitrokörper ($^5/_{1000}$ Mol.) wurden mit einer Lösung von 20 g Zinnchlorür in 60 ccm konzentrierter Salzsäure (s = 1,19) übergossen. Der Beginn der Reduktion, welche durch Zugabe von etwas Zinnfolie unterstützt wird, ist von schwacher Wärmeentwicklung begleitet. Man überläßt das Gemisch unter oftmaligem kräftigen Umschütteln während einiger Tage sich selbst. Die Operation wird durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei etwas Schwefelwasserstoff (von Polysulfidschwefel herrührend) entweicht und auch etwas Schwefel ungelöst hinterbleibt, beendet. Ein Zinndoppelsalz scheidet sich nicht ab.

Deshalb, und da das Mercaptan nicht als solches isoliert zu werden braucht, wird aus der viel Zinn enthaltenden

Lösung nach dem Abstumpfen der freien Säure durch Ammonhydroxyd — hierbei ist sehr stark zu kühlen — das Zinn durch Einstellen von reinstem Stangenzink abgeschieden. Die völlig farblose, zinnfreie Lösung wird unter starker Kühlung so lange mit konzentrierter Ammonhydroxydlösung versetzt, bis alles Zinkhydroxyd wieder in Lösung gegangen. Beim Durchleiten eines mäßigen Luftstroms durch die klare ammoniakalische Lösung scheidet sich das Disulfid in kleinen mikroskopischen Nädelchen ab, welche auf dem Filter gesammelt, in verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch konzentrierte Natriumazetatlösung als sehr reines, hellschwefelgelbes Pulver gefällt werden. Das Disulfid wird sofort aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute: ca. 1 g gelber, büschelförmig gruppierter Nädelchen (statt 1,8 g).

0,0817 g Substanz gaben 0,1247 g $BaSO_4$
0,1130 g Substanz gaben 18,7 ccm N (715 mm, 19° C).

$C_{14}H_{18}N_4S_2$	Ber.: S 20,93 %	N 18,30 %
	Gef.: 20,96 %	18,20 %

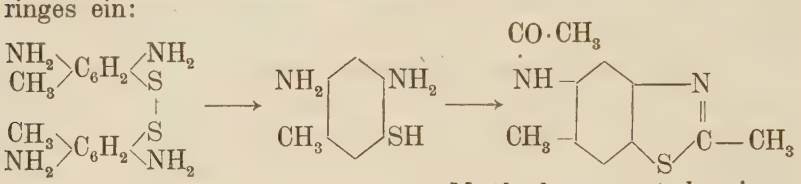
Durch Vergleichung des synthetischen Produktes mit dem aus dem Rohthiokörper dargestellten kristallisierten Disulfid konnte in allen Einzelheiten völlige Übereinstimmung beider Körper hinsichtlich ihres Verhaltens festgestellt werden. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes, welche gleichzeitig an Proben beider Thiobasen sowie an einem Gemenge gleicher Teile derselben im gleichen Bade vorgenommen wurde, trat bei allmählichem Anwärmen zwischen 196—197° fast gleichzeitig Schmelzen aller drei Proben ein.

Somit dürfte die Identität beider Disulfide festgestellt und die Konstitution des kristallisierten Thio-m-toluylendiamins endgültig bewiesen sein.

4. p-Tolu-m-acetylamino-μ-methylthiazol.

Eine Bestätigung der angenommenen Konstitution des Dithiotoluylendiamins liegt in der glatten Überführbarkeit desselben in ein Benzothiazolderivat durch Reduktion und gleichzeitige

Azetylierung. Hierbei tritt die für Orthoamidothiophenole charakteristische Orthokondensation unter Bildung des Thiazolringes ein:



p-Methyl-m-acetylamino-μ-methylbenzothiozol.

3 g kristallisiertes Disulfid, vermischt mit 1 g Zinkstaub, werden mit 30 g Eisessig und etwas später mit 10 g Essigsäureanhydrid versetzt. Die unter Wärmeentwicklung eingetretene Reaktion wird durch mäßiges Erhitzen zu Ende geführt. Die ursprünglich hellgelbe Lösung wird farblos und eine Probe davon liefert dann mit Nitrit keine Diazoverbindung mehr. Man verdünnt mit Wasser, engt nach der Filtration von ungelöstem Zink vorsichtig auf dem Wasserbade ein. Nachdem der größte Teil der Essigsäure verjagt ist, scheiden sich schöne Nadeln von großer Reinheit ab (3,3 g, d. i. 75 %). Nach dem Neutralisieren der Mutterlauge können neue Kristallisationen erhalten werden. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser ist die Substanz analysenrein.

Farblose Nadeln, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schmelzp. 180—181°.

0,1147 g Substanz gaben 0,1220 g $BaSO_4$.
0,1187 g Substanz gaben 13,8 ccm N (706 mm, 19° C).

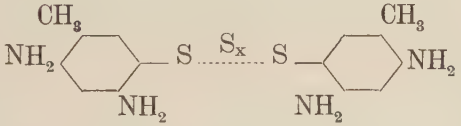
$C_{11}H_{12}ON_2S$ Ber.: S 14,56 % N 12,73 %
Gef.: 14,60 % 12,65 %.

Das amorphe Thio-m-toluylendiamin.

Das kristallisierte Thio-m-toluylendiamin steht mit der amorphen Base in innigstem Zusammenhang. Letztere ist durch saure Reduktionsmittel wie das Disulfid überführbar in das m-Diamino-m-thiokresol, bei welcher Reduktion Schwefelwasserstoff abgespalten und gewöhnlich auch Schwefel abgeschieden

wird. In analoger Weise ist es möglich, durch reduzierende Azetylierung, wenn auch unter etwas ungünstigeren Verhältnissen Benzothiazolderivate zu erhalten. Bemerkenswert ist, daß Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung des amorphen Körpers unter Abscheidung großer Mengen Schwefel das Thiophenol bildet. Bei allen diesen Reaktionen wird Schwefel abgespalten und lediglich das direkt mit Kohlenstoff verbundene Schwefelatom bleibt noch mit dem Toluylendiaminrest verbunden. Dieser Fähigkeit des amorphen Thiokörpers, Schwefel abzuspalten, welche in Lösungen und bei Gegenwart von Metallen, die sehr beständige Schwefelverbindungen einzugehen vermögen, ihren deutlichsten Ausdruck findet, steht anderseits das Aufnahmevermögen des Dithio-m-toluylendiamins für Schwefel gegenüber, wodurch wieder Produkte entstehen, die mit der amorphen Thiobase identisch sind (vgl. S. 54 ff.).

Demzufolge muß angenommen werden, daß dem nicht kristallisierbaren Thio-m-toluylendiamin die Polysulfidform zukommt. Die Formulierung ist:



Polysulfide des m-Toluylendiamins,

ohne daß die Art der Bindung der Schwefelatome unter sich näher zum Ausdruck gebracht werden soll.

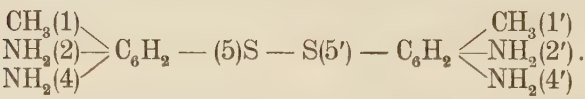
Die Darstellung schwefelhaltiger Derivate des m-Toluylendiamins.

Die bisherigen, im wesentlichen nach den Angaben des D. R.-P. 86096 vorgenommenen Schwefelungsversuche führten zu Polysulfiden des Metatoluylendiamins, aus welchen nur geringe Mengen kristallisierbaren Disulfids gewonnen werden konnten. Die schlechten Ausbeuten an einheitlicher, kristallisierbarer Substanz waren eben in den Mängeln der Trennungs-

methode begründet, welche die störenden Nebenprodukte einfach beseitigt, ohne auf deren chemische Eigentümlichkeiten einzugehen. Der einzige Wert dieser Methode liegt in der Isolierung von Dithiotoluylendiamin aus dem Sulfidgemisch. Derselbe ist jedoch nur ein beschränkter, denn ist das Vorkommen von Dithiotuylendiamin in der Rohbase auch wahrscheinlich gemacht, so ist es doch nicht zweifelsfrei erwiesen, da die Polysulfide besonders in saurer Lösung größere Mengen Schwefel abspalten.

Eine Reihe von Tatsachen, welche gelegentlich der Untersuchungen über die Vorgänge bei der Polysulfidentstehung beobachtet werden konnten, förderten die Ausarbeitung eines Verfahrens zur Gewinnung wohlcharakterisierter, reiner schwefelhaltiger Derivate des m-Toluylendiamins aus der Rohbase. Im Zusammenhang damit war es auch möglich, den Verlauf des Schwefelungsvorganges, soweit die Entstehung isomerer Produkte in Frage kam, zu beleuchten.

Dithio-m-toluylendiamin, Tetraaminoditolyldisulfid, 1 Methyl-2,4-diaminophen-5-disulfid.



25 g Metatoluylendiamin werden in 500 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 19,5 g feingepulverten Schwefels 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Die alkoholische Lösung wird dann in $^1/_2$ Liter Wasser, welches mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure (s = 1,19) angesäuert ist und dem etwa 500 g Eis zugegeben wurden, gegossen. Dabei entsteht eine ganz klare Lösung der Polysulfide. Die im Kolben zurückgebliebenen harzigen Rückstände (Polysulfide) werden in der nötigen Menge verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung gelöst. Beide Lösungen werden in einem Kolben vereinigt.

Die abgekühlte saure Lösung von rötlichgelber Farbe wird nun unter häufigem Umschütteln mit Schwefelwasserstoff ge-

sättigt und über Nacht unter dem im Entwicklungsapparat erzeugten Gasdruck belassen. Die Lösung wird gewöhnlich nicht völlig farblos. Die rotgelbe Färbung, welche von kleinen Mengen oxydierter Substanz herrührt, verschwindet aber nach tropfenweisem Zusatz salzsaurer Zinnchlorürlösung (häufig umschütteln), was so lange fortgesetzt wird, bis sich das braune Zinnsulfür abscheidet. Die entstandenen Niederschläge können nun leicht durch Filtration von der nun farblosen Lösung getrennt werden; zweckmäßig filtriert man in eine mit Kohlensäure gefüllte Saugflasche (zur Vermeidung der Oxydation von Schwefelwasserstoff). Die Reinheit des nun abzuscheidenden Disulfides wird wesentlich erhöht, wenn man durch Evakuieren (Kohlensäureatmosphäre!) den gelösten Schwefelwasserstoff so vollständig wie möglich entfernt.

Die Lösung, welche höchstens schwach gelb gefärbt sein darf, versetzt man mit einer gesättigten Lösung von Natriumazetat, bis gerade eine Trübung entsteht, und oxydiert durch Hindurchleiten eines Luftstromes das Thiophenol zu schwer löslichem Disulfid. Dasselbe fällt in Form kleiner hellschwefelgelber Nädelchen aus. Durch sukzessiven Zusatz von Natriumazetatlösung wird die Abscheidung des Disulfids noch vermehrt. Solange das Thiophenol in genügender Menge vorhanden ist, bleibt die Lösung schwach hellgelb. Nach etwa 10stündiger Oxydation wird die Konzentration der Lösung an Thiophenol eine geringere, sodaß sekundäre Prozesse eingreifen können: Die Flüssigkeit beginnt, sich zu verfärben und nimmt nach wenigen Minuten schmutzig-grüngelben Ton an. Es muß das Disulfid deshalb vor Eintritt dieses Zeitpunktes filtriert werden. Die Lösung gibt dann auf Zusatz von Ammonhydroxyd nur mehr einen geringen Niederschlag. Die Vesuvinreaktion ist noch sehr deutlich.

Das vorliegende Disulfid ist ein Produkt von außerordentlicher Reinheit; durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natriumazetat erhält man es in nahezu chemisch reiner Form mit nur mehr spurenweisem Gehalt an Polysulfiden. Deshalb zeigt es auch einen etwas höheren Schmelzpunkt als die oben beschriebenen Produkte: Schmelzp. gegen 215° (vorgewärmtes Bad).

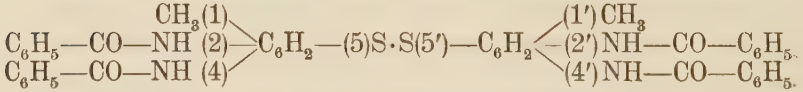
Der getrocknete, abfiltrierte Niederschlag wiegt 25 g (theor. 30,6 g). Ausbeute 82 %. Die Farbe ist rein hellgelb.

0,1717 g Substanz gaben 0,3454 g CO_2 und 0,1003 g H_2O
0,2035 g Substanz gaben 0,4096 g CO_2 und 0,1198 g H_2O
0,0861 g Substanz gaben 0,1320 g $BaSO_4$
0,1304 g Substanz gaben 0,1978 g $BaSO_4$
0,1714 g Substanz gaben 28,5 ccm N ($17^1/_2{}^0$ C, 720 mm).

$C_{14}H_{18}O_4H_2$	Ber.: C	54,85 %	Gef.: 54,86 %	54,89 %
	H	5,93 %	6,53 %	6,58 %
	S	20,94 %	21,05 %	20,83 %
	N	18,30 %	18,51 %.	

Zur weiteren Charakterisierung des Dithio-m-toluylendiamins wurden außer dem bereits beschriebenen p-Toluyl-m-azetylamino-μ-methylthiazol noch dargestellt:

Benzoylverbindung des Dithio-m-toluylendiamins.



Durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann entsteht aus dem Dithio-m-toluylendiamin in quantitativer Ausbeute dessen Benzoylverbindung.

1,5 g reines, kristallisiertes Disulfid werden in 250 ccm Essigäther gelöst und nach Zugabe von 0,3 g in wenig Wasser gelöstem kristallisierten Natriumazetat mit einer Lösung von 3 g Benzoylchlorid in 20 ccm Essigäther einige Stunden kräftig geschüttelt. Bald beginnt die Abscheidung von hellgelbem, kristallinischem Produkt. Nach beendeter Reaktion wird das noch vorhandene Benzoylchlorid durch zugesetzte konzentrierte Sodalösung völlig zerstört. Man saugt das erhaltene Produkt ab und wäscht mit Wasser, hernach mit Alkohol aus (Ausbeute gegen 3,6 g).

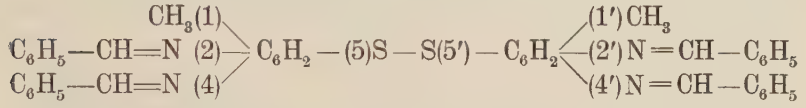
Hellgelbe mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, wenig löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln. Bei höheren Temperaturen löslich in Eisessig, Amylalkohol, Benzoesäureester.

Langes Erwärmen der Lösungen beeinträchtigt die Kristallisationsfähigkeit (höhere Temperaturen scheinen verändernd auf die Disulfidbindung einzuwirken). Schwefelnatriumlösung reduziert beim Erwärmen zu Thiophenolsalz, welches sich aus konzentrierten Lösungen in Form gelber Nadeln abscheidet. Oxydationsmittel wirken energisch ein. Schmelzp. gegen 251° unter Zersetzung.

0,1374 g Substanz gaben 0,0904 g $BaSO_4$
0,2368 g Substanz gaben 16,8 ccm N (724 mm, 21° C).

$C_{42}H_{34}O_4N_4S_2$ Ber.: S 8,87 % N 7,75 %
Gef.: 9,03 % 7,85 %.

Benzylidenverbindung des Dithio-m-toluylendiamins.



Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Dithio-m-toluylendiamin werden sämtliche Wasserstoffatome der Amidogruppen durch den Benzylidenrest ersetzt.

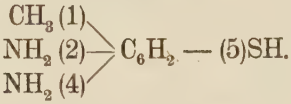
1,5 g kristallisiertes Dithiotoluylendiamin werden mit einer Lösung von 2,2 g Benzaldehyd in 25 ccm Alkohol zwei Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Der Thiokörper löst sich rasch auf, und nach dem Erkalten der Lösung scheiden sich schöne Kristalle ab. Dieselben werden abfiltriert und scharf abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus Ligroïn erhält man sehr schöne weiße, schwach gelbstichige Nadeln (2,5 g, theor. Menge 3,3 g).

Die Benzalverbindung ist im Gegensatz zu der Benzoylverbindung auch in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr gut löslich (z. B. schon in Äther in der Kälte). Durch verseifende Agentien werden die Benzylidenreste leicht abgespalten. Oxydationsmittel wirken energisch ein. Schmelzpunkt 152—153°.

0,1536 g Substanz gaben 0,1091 g $BaSO_4$
0,1839 g Substanz gaben 14,8 ccm N (726 mm, 21° C)

$C_{42}H_{34}N_4S_2$ Ber.: S 9,74 % N 8,51 %
Gef.: 9,75 % 8,91 %

Metadiamino-m-thiokresol, 1-Methyl-2, 4-diaminophen-5-thiol.



1,5 g Dithio-m-toluylendiamin werden in 20 ccm Salzsäure (s = 1,19), welche mit Wasser auf 400—500 ccm verdünnt wurde, aufgenommen. In die kalte Lösung wird unter kräftigem Umschütteln Schwefelwasserstoff bis zur völligen Sättigung eingeleitet und die Lösung der Einwirkung desselben unter Druck während 24 Stunden überlassen. Die gelbe Lösung soll völlig farblos werden, nötigenfalls werden die Oxydationsprodukte durch einige Tropfen Zinnchlorürlösung reduziert. Man filtriert die erhaltene farblose Lösung in eine mit Kohlensäure gefüllte Saugflasche.

a) Aus dem klaren, höchstens ganz schwach gelb gefärbten Filtrat, welches noch große Mengen von Schwefelwasserstoff gelöst enthält, wird sofort das Thiophenol durch Hinzufügung einer gesättigten Lösung von Natriumazetat als kristallinischer Niederschlag abgeschieden. Derselbe wird möglichst rasch abgesaugt und auf porösem Ton rasch scharf getrocknet. Ausbeute: über 10 g Mercaptan. Durch Luftoxydation können aus dem Filtrat noch etwa 4 g Disulfid gewonnen werden.

b) Da die Oxydation des Mercaptans auch in trockener Substanz schnell verläuft, hingegen in stark saurer Lösung weniger rasch vor sich geht, wurde auch das Chlorhydrat des m-Toluylendiamins dargestellt und dieses analysiert.

Zu diesem Zweck wird die von Schwefel abfiltrierte Lösung des Thiophenols (s. oben) mit 50—100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und in einer Kohlensäureatmosphäre unter vermindertem Druck eingeengt. Bei genügender Konzentration scheidet sich das salzsaure Salz in prachtvollen weißen Nadeln ab, welche abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und aus wässerigem Alkohol unter Ausschluß von Luft umkristallisiert wurden (nach Zusatz einiger Kubikzentimeter konzentrierter Salzsäure und einiger Tropfen Wittscher Lösung).

Metadiamino-m-thiokresol. Hellgelbe Nädelchen, in den Lösungsmitteln leichter löslich als das entsprechende Disulfid; auch in Wasser in beträchtlicher Menge löslich. Gibt charakteristische Blei- und Quecksilbersalze. Es oxydiert sich sehr rasch zu Disulfid, sodaß nach einiger Zeit eine vollständige Lösung durch Alkalien selbst beim Erwärmen ausgeschlossen ist.

m-Diamino-m-thiokresoldichlorhydrat. Nadeln, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, schwer löslich in konzentrierter Salzsäure. Die Oxydation zu Disulfid geht um so langsamer vor sich, je größer der Überschuß an Säure ist.

Das m-Diamino-m-thiokresol ist als Derivat des Orthoamidophenylmercaptans zu einer großen Reihe von Kondensationen befähigt. Ein Beispiel hierfür ist die besprochene Darstellung von p-Tolu-m-azetylamino-μ-methylthiazol. Auf diese Weise können z. B. aus dem Mercaptan durch Säureanhydrid oder -chlorid Benzothiazole dargestellt werden mit einer Aminogruppe im Benzolkern, deren Stellung genau fixiert ist.

0,0601 g Substanz gaben 0,0754 g AgCl
0,0993 g Substanz gaben 0,1032 g $BaSO_4$
0,0871 g Substanz gaben 9,8 ccm N (704 mm, 18° C).

$C_7H_{12}N_2S_2Cl_2$	Ber.:	Cl 31,22 %	Gef.: 31,02 %
		S 14,19 %	14,27 %
		N 12,34 %	12,23 %.

Es ist möglich, durch entsprechende Kombinierung obiger Verfahren aus den Rohpolysulfiden direkt das Mercaptan oder auch dessen salzsaures Salz herzustellen. Der hier beschriebene Weg ist jedoch vorteilhafter, da die Reduktion der Polysulfide zweckmäßig in verdünnter salzsaurer Lösung vorgenommen, das Thiophenol aber wegen seiner erhöhten Löslichkeit in Wasser bequemer aus konzentrierten Lösungen abgeschieden wird. Auf diese Weise wird das Eindampfen der verdünnten Lösungen umgangen, was um so angenehmer ist, als die empfindlichen Körper bei höheren Temperaturgraden leicht eine qualitative Verschlechterung erleiden können.

Prüfung des nach dem neuen Verfahren dargestellten Dithio-m-toluylendiamins auf Einheitlichkeit.

Aus der Identität der aus den Polysulfiden nach zwei verschiedenen Verfahren dargestellten Disulfide mit dem synthetischen 1-Methyl-2,4-diaminophen-5-disulfid, sowie aus der glatten Überführbarkeit der Disulfide in nur ein Benzothiazolderivat folgt, daß der Schwefel in den vorliegenden Produkten lediglich die o- bezw. die p-Stellung zu den beiden Aminogruppen des Toluylendiaminmoleküls besetzt hat. Es ist damit aber noch nicht bewiesen, daß bei dem Schwefelungsvorgange der Eintritt des Schwefels ausschließlich in die reaktionsbegünstigte o-p-Stellung zu Amid erfolgte. Für die Substitution durch Schwefel kommt in nächster Linie das zwischen den beiden Aminogruppen befindliche Wasserstoffatom in Betracht. Daß das der Methylgruppe benachbarte Kernwasserstoffatom an der Reaktion teilnimmt, ist weniger wahrscheinlich, weil sich die lockernden Einflüsse der Substituenten im m-Toluylendiamin am wenigsten nach dieser Richtung hin betätigen dürften (vgl. Jul. Obermiller, Orientierende Einflüsse im Benzolkern, loc. cit.). Mit der Annahme, daß das zwischen den beiden Aminogruppen befindliche Wasserstoffatom durch Schwefel ersetzt werden könnte, würde sich die Zahl der möglichen Isomeren allein schon auf drei erhöhen.

Die Untersuchungen über die Qualität des erstmals nach dem auf S. 42 ff. geschilderten Verfahren gewonnenen Disulfids begannen mit der Feststellung der Schmelzpunkte der durch fraktionierte Oxydation des m-Toluylendiaminmercaptans nacheinander erhaltenen Anteile.

	Schmelzpunkte *)	
	I.	II.
1. Fraktion	196°	199°
2. „	198°	204°
3. „	206°	212°
4. „	203°	206°

*) Diese Zahlen sind hauptsächlich angeführt, um zu zeigen, wie durch eine geringe, mittels der gewöhnlichen analytischen Methoden nicht mehr

Die Versuche wurden an den vier Proben gleichzeitig im gleichen Bade vorgenommen, zuerst im nicht vorgewärmten (niedrigere Werte), dann im vorgewärmten Bade bei rascher Zufuhr von Wärme (höhere Werte). Zwischen den einzelnen Fraktionen konnten Differenzen bis über 10° festgestellt werden, wobei das Ansteigen und Fallen des Schmelzpunktes charakteristisch ist.

Die Differenz der Schmelzpunkte erklärt sich folgendermaßen: Zu Anfang der Oxydation enthielt die Lösung des Mercaptans noch etwas Schwefelwasserstoff, welcher bei der Evakuierung nicht vollständig entfernt werden konnte. Beim Durchleiten von Luft trat aber auch Oxydation desselben ein unter Bildung von Schwefel, der vom abgeschiedenen Disulfid mitgerissen wurde. Dasselbe ist etwas schwefelreicher, als der Disulfidformel entspricht, was aber durch die quantitative Analyse nicht mehr hinreichend genau festgestellt werden konnte. Mit zunehmender Wegoxydation von Schwefelwasserstoff wird das abgeschiedene Reaktionsprodukt reiner und schmilzt demnach höher (Fraktion 3). In dem Maße, wie die Konzentration des Thiophenols in der Lösung abnimmt, kommen die störenden Nebenwirkungen des Sauerstoffs immer mehr zur Geltung, sodaß sich das Endprodukt qualitativ etwas verschlechtert, zunächst infolge einer spurenweisen Nebenoxydation, welche ja bei einem empfindlichen Diaminokörper nichts Überraschendes an sich hat. Daher sinkt gegen Ende der Operation der Schmelzpunkt wiederum etwas (die am Schlusse der Oxydation erhaltenen schmutzig grünstichig gelben Abscheidungen schmelzen bereits bei 170°).

Daß die Schmelzpunktsdifferenzen auf genannte Ursachen zurückzuführen sind, ergibt sich aus der Entwicklung von Spuren Schwefelwasserstoff, wenn man zu den angesäuerten

---

genau feststellbaren Überschreitung der Disulfidstufe erhebliche Änderungen des Schmelzpunktes eintreten können. Die Schmelzpunkte von Disulfiden, welche aus Polysulfidgemischen hervorgegangen, oder aus solchen, die Bedingungen unterworfen wurden, bei welchen eine Änderung der Disulfidstufe in Polysulfidform möglich ist (z. B. Erhöhung der Temperatur), sind deshalb mit gewisser Vorsicht entgegenzunehmen.

Lösungen der Disulfidsalze etwas Zinkstaub gibt. Da die Reduktion durch Zink nur bis zum Thiophenol geht, ist die Entwicklung von Schwefelwasserstoff lediglich auf den spurenweisen Mehrgehalt an Schwefel zurückzuführen. Durch einmaliges Umfällen konnten aus den Fraktionen in quantitativer Ausbeute reinere Disulfide dargestellt werden, deren Schmelzpunkt sich zwischen 204°—206° bewegte (nicht vorgewärmtes Bad). Diese Zahlen sprechen bereits dafür, daß in den erhaltenen Körpern einheitliche Produkte vorliegen, und zwar um so mehr, als die Schmelzpunktsdifferenzen von Gemischen verschiedener Körper bei dem hohen Temperaturbereich erheblich höher ausfallen würden.

Es konnte nun bei einem zweiten Versuch und besonders vorsichtigem Arbeiten ein Disulfid erhalten werden, welches im vorgewärmten Bade bei raschem Anwärmen glatt gegen 215° schmolz. Soweit also auf Grund der Ausbeuteverhältnisse Rückschlüsse auf den Verlauf der Reaktion zulässig sind, muß derselbe als auf einheitlicher Substitutionswirkung beruhend angenommen werden.

Wie später bei der Einwirkung von Schwefel auf das Disulfid des m-Toluylendiamins gezeigt werden soll, erstreckt sich die Wirkung des reagierenden Schwefels in erster Linie auf Veränderungen in der Disulfidgruppe. Ein Eingriff des Schwefels in die Benzolkerne des Disulfidmoleküls kommt erst zustande unter Verhältnissen, wie sie bei der Darstellung der Sulfide des m-Toluylendiamins gar nicht in Betracht kommen. Die Wasserstoffatome in dem Dithiotoluylendiamin sind erheblich weniger labil als das zu den Amidogruppen o-p-ständige Wasserstoffatom des m-Toluylendiamins. Auf die gleich geringe Beweglichkeit der übrigen Wasserstoffe im Toluylendiaminmolekül kann aus dem Verhalten des Disulfides bei der Einwirkung von Schwefel geschlossen werden.

Zweiter Teil.

Studien über die Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin.

Die bisherigen Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, daß Schwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus m-Toluylendiamin Polysulfide bildet:

$$2\,CH_3(NH_2)_2C_6H_3 + S_x = CH_3(NH_2)_2C_6H_2 - S_{x-1} - C_6H_2(NH_2)_2CH_3 + SH_2.$$

Daß bei den im Patent angegebenen Mengenverhältnissen (4 S auf 2 Mol. Base) höhere Sulfide als das Disulfid entstehen, war ohne weiteres verständlich, da auch überschüssiger Schwefel zur Anwendung kam. Nach der bisher üblichen Formulierung des Vorganges bei der Entstehung aromatischer Disulfide:

$$2\,R - H + 3\,S = R\,S - S\,R + SH_2$$

sollte man erwarten, daß bei der Einwirkung der berechneten Menge Schwefel auf zwei Moleküle Base ein Dritteil desselben zur Eliminierung von Kernwasserstoff und der verbleibende Rest zur Herstellung der Disulfidbindung dienen würde. Die Erfahrung zeigte jedoch, daß die Reaktion nicht in dem gedachten Sinne verläuft, sondern daß ebenso wie bei der Anwendung von mehr Schwefel Polysulfide entstehen. Es ist also unmöglich, durch Variierung der Mengen des zugesetzten Schwefels einen entscheidenden Einfluß auf den Gang der Reaktion auszuüben. Deshalb war es notwendig, nach den Gründen zu forschen, durch welche sich dieses eigenartige Verhalten des Schwefels erklären läßt.

1. Untersuchungen über die Reaktionsdauer.

25 g m-Toluylendiamin, in 300 ccm Alkohol gelöst, wurden nach Zusatz von 13 g Schwefel auf dem Wasserbade unter

Rückfluß gekocht. Der Verlauf des Prozesses wurde kontrolliert, indem nach gewissen Zeitabständen aus der Lösung je 50 ccm herauspipettiert und noch heiß in eiskalte verdünnte Salzsäure gegossen wurden. Durch Zusatz von Ammonhydroxyd wurden die entstandenen Thiokörper als hellgelbe Niederschläge abgeschieden, filtriert und getrocknet.

Probe	Versuchsdauer	Aussehen der Lösung	Beobachtete Schwefelwasserstoffentwicklung	Aussehen der Polysulfide	Prüfung auf unverändertes Diamin
I	$4^1/_2$ h	klar, etwas Schwefel ungelöst	sehr stark		Die Vesuvinreaktion ist sehr stark
II	6 h	klar, wenig Harze werden abgeschieden	sehr beträchtlich	gelb, durch oxydierende	sehr stark
III	8 h	die Lösung ist klar, die Abscheidung von Polysulfiden wird etwas stärker.	beträchtlich	Einflüsse grünstichig	sehr stark
IV	12 h		etwas schwächer		stark
V	18 h		schwächer		stark
VI	30 h	trübe Lösung mit viel Abscheidungen	schwach, aber noch sehr deutlich erkennbar	schmutzigbraun	sehr deutlich

Im Gegensatz zu den Angaben des Patents konnte selbst nach 30stündiger Einwirkung des Schwefels eine Beendigung der Reaktion noch nicht festgestellt werden. Die entstandenen Produkte sind unter einander völlig gleichartig, nach sehr langer Einwirkung (VI) tritt eine erhebliche qualitative Verschlechterung ein. Mit zunehmender Reaktionsdauer werden die Ausbeuten günstiger, eine wesentliche Verbesserung der Ausbeuteverhältnisse war jedoch nach etwa 8—12stündigem Erhitzen nicht mehr zu erzielen. Auch die Stärke der Vesuvinreaktion, welche in dem Filtrat von den abgeschiedenen Polysulfiden nach

schwachem Ansäuern mit Natriumnitrit erzeugt wurde, war bei den letzten Proben nicht sehr erheblich verschieden.*) Ob und inwieweit bei der langen Einwirkungsdauer (30 h) sekundäre Prozesse eingetreten sind, wurde nicht untersucht.

2. Beeinflussung des Schwefelungsvorganges durch Variierung der Mengen des zugesetzten Schwefels.

Eine Reihe von Versuchen bestätigte, daß bei der Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin sich unter keinen Umständen einheitliche Produkte erzielen ließen. Es entstehen in jedem Falle Polysulfide des m-Toluylendiamins. Bei der Schwefelung wurde eine ca. normale Lösung des Diamins in Alkohol verwendet.

Versuch	Angewandte Mengen		Verhältnis	Dauer der Einwirkg.	Verbrauch des Schwefels	Ausbeuteverhältnisse
	Base g	Schwefel g	Base : Schwefel			
I	25	6,4	2 Mol. B : 2 S	5—6 h	vollständig, es entsteht eine ganz klare	sehr ungünstig
II	25	9,6	2 Mol. B : 3 S	5—6 h	Reaktionslösg.	dito
III	25	13,0	2 Mol. B : 4 S	5—6 h	vollständig, Abscheidung	günstig
IIIa	25	13,0	2 Mol. B : 4 S	12 h	von Harzen	recht zufriedenstellend
IV	25	16,0	2 Mol. B : 5 S	5—6 h	dito	dito
V	25	19,2	2 Mol. B : 6 S	5—6 h	vermehrte Abscheidung	dito
Va	25	19,2	2 Mol. B : 6 S	12 h	von Harzen	dito

Bei größerem Überschuß an Diamin (I, II) verläuft die Schwefelaufnahme glatt und rasch. Trotzdem entwickelt die Lösung noch lange nach dem Verschwinden des Schwefels

*) Zu beachten ist, daß die Sulfide nicht ganz wasserunlöslich sind.

beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Der Schwefelungsvorgang ist also auch bei vollständiger Lösung des Schwefels noch nicht völlig beendet. Im Zusammenhang mit der Anwendung eines großen Überschusses an Base ist die Ausbeute, berechnet auf m-Toluylendiamin, eine ziemlich geringe, und die Durchführung der Schwefelung in diesen Mengenverhältnissen verbietet sich trotz der Güte der Reaktionsprodukte von selbst. Mit zunehmender Menge des Schwefels vermehrt sich die Ausbeute an Thiokörpern und wird annähernd quantitativ bei der Verwendung von 6 Atomen Schwefel auf 2 Moleküle Base (Pentasulfid im Mittel). Allerdings ist die Abscheidung von Polysulfiden aus der Lösung eine weit beträchtlichere, gleichzeitig wird aber auch das Diamin vollkommener ausgenützt. Eine Verdünnung der Diaminlösung (ca. $^2/_3$ normal) hatte die Abscheidung von weniger Harzen zur Folge. Wirken geringere Mengen von Schwefel auf das Diamin ein, dann läßt sich durch Verlängerung der Reaktionsdauer die Ausbeute erhöhen.

Die entstandenen Polysulfide zeigen unter sich in ihrem Verhalten fast völlige Übereinstimmung. Mit zunehmender Menge des reagierenden Schwefels wächst natürlich auch der Gehalt der Thiokörper an Schwefel, und es wird die Labilität der Sulfidgruppe gesteigert. Die höheren Polysulfide scheiden aus ihren Lösungen viel leichter Schwefel ab als die niedrigeren Sulfide. Die sauren Lösungen derselben bleiben daher selbst bei Zimmertemperatur längere Zeit glanzhell, während die der höheren Polysulfide selbst bei starker Kühlung sich durch Abscheidung von fein verteiltem Schwefel bald trüben. Diese Trübung wird in der Wärme außerordentlich beträchtlich.

Die Sulfide schmelzen durchweg unter kochendem Wasser.

3. Die Einwirkung von Schwefel auf Dithio-m-toluylendiamin.

Die Aufnahmefähigkeit des Dithio-m-toluylendiamins für Schwefel wurde an folgenden Versuchen studiert:

Versuch	Angewandte Mengen	Verhältnis Disulfid : Schwefel	Prüfung auf Schwefelwasserstoff	Lösung von Schwefel
I	Auf 0,765 g Disulfid in 75 ccm Alkohol trafen: 0,08 g S	D : S	keine Schwefelwasserstoffentwicklung	sehr rasch
II	0,16 g S	D : 2 S	„	„
III	0,24 g S	D : 3 S	„	vollkommen
IV	(0,24 + 0,8) g S	D : 4 S	„	„
V	(0,32 + 0,8) g S	D : 5 S	„	„
VI	(0,40 + 0,8) g S	D : 6 S	nicht deutlich nachweisbar	schwer vollkommen
VII	(0,48 + 0,8) g S	D : 7 S	schwache Entwicklung v. SH_2	unvollständig

Die alkoholische Lösung des Disulfids $\left(\text{ca. } \frac{n}{30}\right)$ wird bis zum völligen Verschwinden des Schwefels resp. bis zum Verschwinden eines Maximums desselben auf dem Wasserbade gekocht, wobei ständig auf etwa sich entwickelnden Schwefelwasserstoff geprüft wurde. Bei größeren Schwefelmengen geschieht der Zusatz portionenweise (ab Versuch 4).

Das Disulfid addiert Schwefel, die Aufnahme desselben verläuft nicht in dem Sinne einer durch eine spezielle Formelgleichung ausgedrückten Reaktion unter Bildung eines einheitlichen Additionsproduktes. Es entsteht vielmehr ein Gemenge verschiedener Polysulfide, welche komplizierte Gleichgewichte mit einander bilden.

Kleinere Mengen Schwefel werden in kürzester Zeit aufgenommen, größere Quantitäten nach entsprechend längerer Kochdauer. Bei sukzessivem Zusatz von etwa 6 Atomen Schwefel pro Disulfidmolekül konnte noch aller Schwefel gelöst werden. Größere Mengen Schwefel bleiben selbst bei längerem

Kochen ungelöst; auch wurde von da ab die Entwicklung von Schwefelwasserstoff deutlich wahrnehmbar.

Die heißen alkoholischen Lösungen scheiden, etwa bei der Stufe des Pentasulfides beginnend (Versuch III), nach dem Erkalten kleine gelbe Nädelchen ab, welche sich in Säuren nicht lösen. Dieselben schmelzen gegen 120° C, werden fast augenblicklich von Schwefelkohlenstoff aufgenommen und brennen mit blauer Flamme. Sie bestehen aus reinem Schwefel. Die Intensität dieser Abscheidungen hält im allgemeinen nicht Schritt mit der Menge des zugesetzten Schwefels. Diese Kristallisationen entstehen teils infolge Abspaltung von Schwefel aus den höheren Polysulfiden, jedoch ist auch die Aufnahmefähigkeit des Alkohols für Schwefel in Betracht zu ziehen.

Bis jetzt war es nicht möglich, aus den alkoholischen Lösungen durch fraktionierte Kristallisation allein chemisch einheitliche Produkte zu isolieren. Es konnten aber aus den Lösungen, denen weniger Schwefel zugesetzt wurde, nach dem Einengen derselben kristallähnliche Gebilde erhalten werden. Dieselben besaßen gegenüber den Polysulfiden mit einem Maximalgehalt an Schwefel einen bedeutend höheren Schmelzpunkt, zeigten aber im übrigen alle Polysulfidreaktionen. Die Schmelzpunkte der durch sukzessives Einengen erhaltenen Fraktionen waren niemals völlig scharf und bewegten sich zwischen dem des Disulfids als oberste und dem der schwefelreichsten Polysulfide als unterste Grenze. Letztere beginnen bereits gegen 80° zu sintern. Der Gehalt der Reaktionsprodukte an niedrigem Polysulfid nimmt rasch ab mit der Vermehrung des zugesetzten Schwefels, bereits bei Versuch III war die Abscheidung höherschmelzender Produkte nur mehr eine spärliche.

4. Über die Abspaltung von Schwefel aus den Polysulfiden.

Die Polysulfide des m-Toluylendiamins haben, wie bereits mehrfach hervorgehoben, die Tendenz, Schwefel abzuspalten und in niedrigere, relativ beständigere Produkte überzugehen. Diese Abspaltung ist schon bei den feuchten Thiokörpern, welche sich

nach einiger Zeit nicht mehr glanzhell in Säuren lösen feststellbar. Durch geeignete Reaktionen kann diese Abscheidung von Schwefel auch anderweitig sichtbar gemacht werden (Entstehung von Metallsulfiden, s. o.).

Die mineralsauren Lösungen der Polysulfide trüben sich bei längerem Stehen, wobei Schwefel sich abspaltet. Der Zerfall der Polysulfide ist aber kein tiefergehender — Spaltungsprodukte treten nicht auf — und beruht auf einer Entlastung der Polysulfidgruppe. Die Zerfallsgeschwindigkeit erhöht sich mit zunehmender Temperatur und verringert sich mit Abnahme derselben, so daß bei 0° die Lösungen längere Zeit glanzhell bleiben, während beim Erwärmen sich Schwefel in bedeutenden Mengen abscheidet.

Die Schwefelatome der Polythiogruppe verhalten sich verschieden, je nachdem sie direkt mit Kohlenstoff verbunden sind oder lediglich mit Schwefel. In charakteristischer Weise tritt dieser Unterschied in dem Verhalten der Sulfide gegen naszierenden Wasserstoff zutage. Der an den Kohlenstoff gebundene Schwefel wird nicht eliminiert, sondern dient zur Bildung der Thiophenolgruppe, während die übrigen Schwefelatome teils als Schwefel abgeschieden werden, teils in Schwefelwasserstoff übergehen. Auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Polysulfide tritt die Verschiedenheit der Schwefelatome deutlich zutage:

$$\begin{array}{c} R - S \;\vdots\; S_x \;\vdots\; S - R \\ H \;\vdots\; S \;\vdots\; H \\ \hline R - S - S_x - S - R + H_2S = 2\,R - SH + S_{x+1}. \end{array}$$

Daher eignet sich der Schwefelwasserstoff besonders gut zur Entfernung des Polysulfidschwefels.

Die Fähigkeit der Polysulfide des m-Toluylendiamins, in alkoholischer Lösung Schwefel abzuspalten, kann auch nachgewiesen werden durch Zugabe eines Tropfens Quecksilber, wobei sofort Schwefelquecksilber gebildet wird. Besonders deutlich tritt die Neigung der Polysulfidgruppe, sich zu entlasten, zutage, wenn bei der Einwirkung von wenig Schwefel auf viel überschüssige Base aller Schwefel aufgebraucht ist. Man

kann die alkoholische Reaktionslösung noch zehn Stunden und länger erhitzen, ohne daß die Entwicklung von Schwefelwasserstoff zum Stillstand gekommen wäre. Der reagierende Schwefel ist dabei nicht mehr physikalisch gelöst, denn die gelben Ausscheidungen, welche durch Eingießen von Proben der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit in Wasser hervorgerufen wurden, verschwanden nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Säure vollkommen. Die erhaltene glanzhelle Flüssigkeit trübte sich bei guter Kühlung erst nach längerem Stehen unter Abscheidung fein verteilten Schwefels. Die Fortdauer des Schwefelungsvorganges unter diesen Verhältnissen ist zurückzuführen auf Abspaltung von Polysulfidschwefel in besonders reaktionsfähiger Form, welcher seinerseits weiter auf m-Toluylendiamin einwirkt.

5. Die Einwirkung von Polysulfiden auf m-Toluylendiamin in alkoholischer Lösung.

Folgender Versuch beweist die Richtigkeit der soeben ausgesprochenen Annahme.

0,765 g Dithio-m-toluylendiamin werden in 75 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,5 g feinst gepulvertem Schwefel ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Es wird nicht aller Schwefel gelöst, auch trat keine Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf. Nach dem Abkühlen filtriert man die alkoholische Polysulfidlösung vom abgeschiedenen Schwefel und versetzt das Filtrat mit einer alkoholischen Lösung von 0,61 g m-Toluylendiamin. Nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückfluß begann die Entwicklung von reichlichen Mengen Schwefelwasserstoff. Dieselbe war auch nach sechsstündigem Erhitzen noch nicht beendigt.

Das Reaktionsprodukt wird nun in etwa $^1/_2$ Liter abgekühlten, angesäuerten Wassers gegossen und aus der entstandenen Lösung die Polysulfide mit Ammonhydroxyd abgeschieden.

Nach dem Trocknen im Vacuumexsikkator belief sich das Gewicht der abgeschiedenen Polysulfide auf 1,5 g. Die Gewichts-

zunahme gegenüber dem verwendeten Disulfid erklärt sich aus der Neubildung von Polysulfid aus dem unveränderten m-Toluylendiamin auf Kosten des Polysulfidschwefels.

6. Die Möglichkeit einer erneuten Substitution im Polythiotoluylendiamin durch Schwefel. — Verhalten der Polysulfide bei höheren Temperaturen.

Den Versuchen über die Einwirkung von Schwefel auf Dithio-m-toluylendiamin kommt aber noch eine weitere Bedeutung zu. Sie lassen Rückschlüsse zu, wie weit sich die Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin erstreckt hat. Es konnte festgestellt werden, daß bei der Verwendung geringerer Mengen Schwefel (entsprechend den Ansätzen bei der Darstellung der Rohbase aus m-Toluylendiamin und Schwefel) die Veränderung des Disulfidmoleküles lediglich in dem Übergang der Dithio- in die Polythiogruppe besteht. Eine Schwefelwasserstoffentwicklung, welche einen erneuten Eingriff in das Molekül des Thiokörpers angezeigt hätte, fand erst bei Verwendung außerordentlich großer Mengen von Schwefel und bei lang andauerndem Kochen statt. Aus dem Nichteintreten der Schwefelwasserstoffentwicklung, der typischen Reaktion auf Überschreitung der Polysulfidstufe, folgt, daß sich die Schwefeleinwirkung lediglich im genannten Sinne vollzogen hat, außerdem wird auch dargetan, daß z. B. der zwischen den beiden Aminogruppen befindliche Kernwasserstoff dem Austausch gegen Schwefel erheblichen Widerstand entgegensetzt.

Durch Verwendung hochsiedender Lösungsmittel ist man in der Lage, feststellen zu können, bei welchen Temperaturen durch den Polysulfidschwefel tiefere Eingriffe in den Toluylendiaminrest erfolgen. Beim Erhitzen einer Lösung von Disulfid mit 4 Atomen Schwefel (ber. auf 1 Mol. Thiokörper) in Amylalkohol (Ölbad) tritt schon bei einer Außentemperatur von ca. 115° eine schwache Entwicklung von Schwefelwasserstoff ein. Dieselbe wird bei 125° bemerkbarer, und bei 135° traten bereits beträchtliche Mengen von Schwefelwasserstoff auf. Poly-

sulfide mit einem Durchschnittsgehalt von 6 Atomen Schwefel erleiden demnach unter 110° bestimmt keine Veränderung.

Daß die Disulfidstufe noch nicht den letzten Grad der Sulfidbildung darstellt, geht schon daraus hervor, daß das Dithiotoluylendiamin beim Erhitzen auf höhere Temperaturen zunächst Schwefelwasserstoff entwickelt. Im Ölbade bei Gegenwart von überschüssigem m-Toluylendiamin erhitzt (in amylalkoholischer Lösung), begann bei etwa 130° die Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Weil überschüssiges Diamin vorhanden war, konnte der abgeschiedene Schwefel die Substitution des reaktionsfähigen Wasserstoffatomes im m-Toluylendiamin bewirken. Da der Abbau der Disulfidgruppe erst gegen 130° beginnt, läßt sich folgern, daß bei den Temperaturen, wie sie bei der Einwirkung von Schwefel auf die alkoholische Toluylendiaminlösung auftreten, die niederste Stufe der Sulfidbildung (Monosulfid) niemals erreicht werden kann.

Daß bei der Einwirkung von Dithiotoluylendiamin auf m-Toluylendiamin beim Verschmelzen auf höhere Temperaturen (bis 160°) das Disulfid in Monothiotoluylendiamin (ähnlich wie die Hofmannschen Dithioaniline in Monothioaniline) übergeht, ist zu erwarten, konnte aber bis jetzt noch nicht bestimmt erwiesen werden. In den Einwirkungsprodukten finden sich jedoch niedrige Polysulfide: amorphe Körper, welche durch Reduktionsmittel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in m-Diamino-m-thiokresol übergehen.

Eine Folge der hohen Temperatur ist also der Übergang der Disulfidform in Polysulfidform, wobei gleichzeitig Monothioluylendiamin als Endstufe der Sulfidbildung erreicht werden dürfte.

7. Die Einwirkung von Schwefel und Polysulfiden des m-Toluylendiamins auf m-Diamino-m-thiokresol.

Bei der Verarbeitung der Polysulfide des m-Toluylendiamins konnte trotz eifrigen Suchens kein Monothiokörper aufgefunden werden. Wenn nun die Polysulfide — wie es auf den ersten

Augenblick erscheinen möchte — direkte Substitutionsprodukte darstellen würden, so wäre es höchst verwunderlich, wenn nicht auch das einfachste Substitutionsprodukt, das Monosulfid bei dieser Substitution entstünde. Die Momente, wie sie bei der Einwirkung von Schwefel auf Dithiotoluylendiamin zutage treten, sprechen aber dafür, daß die Polysulfide durch Addition von Schwefel an das Disulfid entstanden sind.

Es blieb also noch übrig, gerade über die Entstehung von Dithiotoluylendiamin Rechenschaft zu geben. Die übliche Formel

$$2R - H + 3S = R - S - S - R + SH_2$$

verleiht aber der inneren Notwendigkeit einer der Entstehung der Polysulfide vorausgehenden Bildung von Dithioprodukt nicht den entsprechenden Ausdruck. Wenn man aber die Entstehung von Thiophenol als erste Phase der Schwefeleinwirkung betrachtet, dann ergibt sich augenblicklich die Berechtigung obiger Annahme (s. u.).

Tatsächlich reagiert das Thiophenol des m-Toluylendiamins sowohl mit Schwefel als auch mit Polythio-m-Toluylendiamin:

a) Einwirkung von Schwefel auf m-Diamino-m-Thiokresol.

Eine Lösung von 3 g Metadiamino-m-thiokresol in 250 ccm Alkohol wird mit 1 g fein pulverisiertem Schwefel versetzt und auf dem Wasserbade unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten. Es entwickeln sich Ströme von Schwefelwasserstoff. Die Gasentwicklung ist nach ein- bis zweistündiger Kochdauer noch nicht beendet. Der Schwefel geht bei der Reaktion allmählich in Lösung. Es bilden sich dabei die Polysulfide des m-Toluylendiamins, welche völlig identisch sind mit den durch direkte Schwefeleinwirkung auf die Base entstandenen Produkten. Nach mehrstündigem Erhitzen wird die alkoholische Lösung in stark verdünnte abgekühlte Salzsäure gegossen und aus der klaren Lösung durch Ammonhydroxyd die Polysulfide abgeschieden (über 3 g).

b) Einwirkung der Polysulfide des m-Toluylendiamins auf m-Diamino-thiokresol.

Eine Lösung von 1,5 g Dithio-m-toluylendiamin in 150 ccm Alkohol wird nach Zusatz von 0,48 g Schwefel auf dem Wasserbade eine Stunde gekocht und hernach erkalten gelassen. Die vom ungelösten Schwefel abfiltrierte Polysulfidlösung wird nun mit einer alkoholischen Lösung von 1,6 g m-Diamino-m-thiokresol versetzt und das Ganze auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst tritt sehr lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung auf, deren Intensität nach einiger Zeit nachläßt. Es wird einige Stunden gekocht und die erhaltene alkoholische Lösung verarbeitet, wie oben angegeben (Ausbeute: über 3 g Polysulfide).

Die Oxydation des Mercaptanwasserstoffes durch Schwefel (Sulfidierung) verläuft also allmählich, in ähnlicher Weise wie die Oxydation desselben durch Luftsauerstoff.

Der Mechanismus der Polysulfidbildung.

Die Reaktion zwischen m-Toluylendiamin und Schwefel in alkoholischer Lösung ist — im Gegensatz zu den Angaben des D. R.-P. 86096 — in keinem bestimmten Stadium zu Ende. Die Reaktion verläuft eindeutig nach einer Richtung — Bildung von Polysulfiden des m-Toluylendiamins — und erst bei Vermehrung des Schwefels (etwa 9 S auf 2 Mol. Base) ist erneute Substitution wahrscheinlich. Monothiotoluylendiamin bildet sich nicht; es konnte in dem Gemenge der Sulfide auch nicht aufgefunden werden.

Das Auftreten der ersten Zwischenprodukte war nicht festzustellen, ebensowenig konnte die Reaktion bei einem bestimmten Zwischenstadium aufgehalten werden. Aus den Sulfiden, welche bei der Schwefelung entstanden sind, wurden durch ein umständliches Trennungsverfahren geringe Mengen Dithio-m-toluylendiamin abgeschieden. Ob dieses aus den Polysulfiden „isolierte“ Disulfid bei der Schwefeladdition an Dithiobase als solches unbeteiligt geblieben ist, konnte nicht sicher festgestellt werden,

da die höheren Sulfide des m-Toluylendiamins Schwefel abspalten. Wenn man annimmt, daß sich zuerst die höheren Sulfide entlasten, darf das Disulfid als unverändertes Intermediärprodukt gelten. (Anderseits muß in den Polysulfiden aus 2 Mol. Base + 4 S dann mindestens noch das Tetrasulfid enthalten sein.)

Es ist nun gelungen, die Polysulfide des m-Toluylendiamins in verschiedenen Abstufungen aus einer Reihe von Thioderivaten des m-Toluylendiamins aufzubauen. Diese verschiedenen Synthesen der Polysulfide können als Teile des ganzen Vorganges (Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin) angesehen werden. Durch diese Synthesen ist die Möglichkeit der Entstehung aller verwendeten Zwischenkörper sichergestellt.

Wie aus der folgenden schematischen Darstellung der Entstehungsweisen der Polysulfide ersichtlich ist, kann deren Bildung auf zweierlei Art erfolgen (vgl. Zusammstellung auf S. 64):

a) **Durch direkte Wirkung des zugesetzten elementaren Schwefels;**

b) **durch die Wirkung des aus den Polysulfiden abgespaltenen reaktionsfähigen Schwefels.**

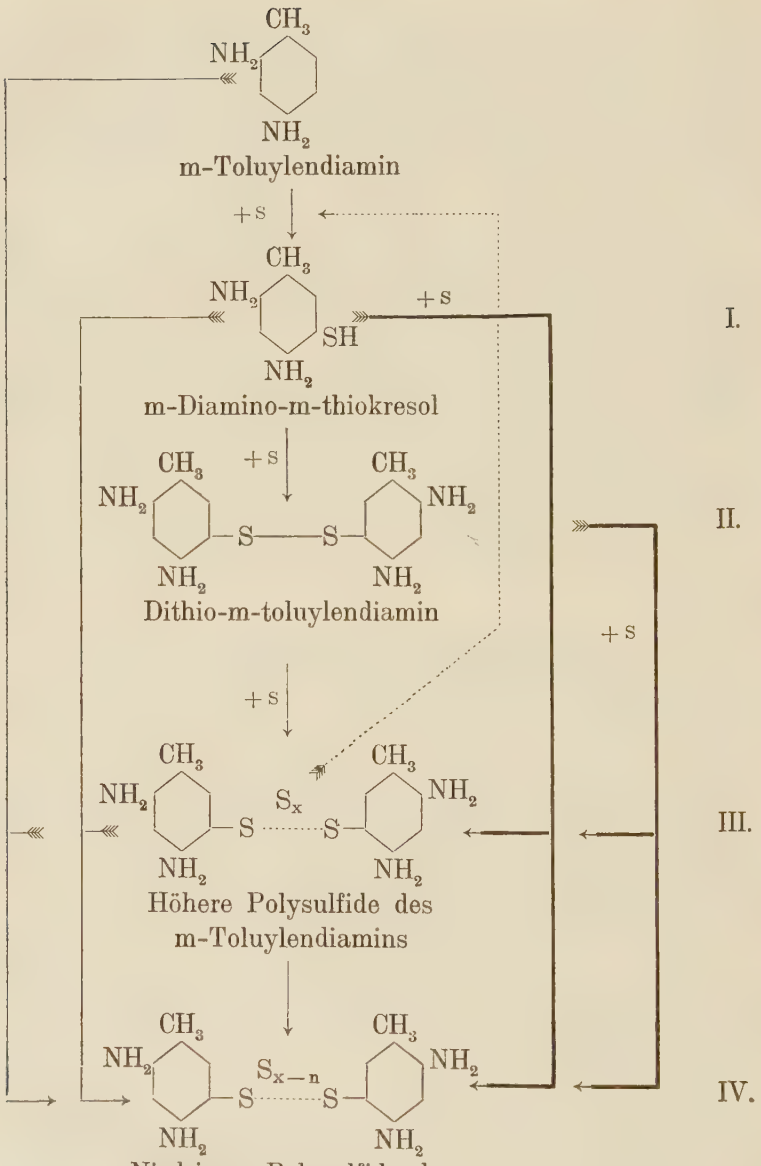
In beiden Fällen geschieht der Aufbau der Polysulfide in folgender Weise:

Die erste Stufe der Schwefeleinwirkung auf m-Toluylendiamin besteht in der **Überführung der Base in** das denkbar einfachste Reaktionsprodukt, das **Thiophenol** des m-Toluylendiamins:

I. $2R-H + 2S = 2R-S-H$.

In diesem Mercaptan zeichnet sich das charakteristische Wasserstoffatom durch erhöhte Reaktionsfähigkeit aus. Gelegenheit zum Eingehen von Kondensationen ist nicht gegeben (s. u.). Die nächstmögliche Veränderung ist die **Eliminierung von Mercaptanwasserstoff,** wobei die Disulfidbindung entsteht.[49b]) Die Überführung von Mercaptan in Disulfid durch

[49b]) Bror Holmberg stellte jüngst fest, daß auf Alkalimercaptide Schwefel nicht unter Addition, sondern oxydierend einwirkt; statt mit freiem Schwefel kann man das Mercaptan auch mit Alkalipolysulfiden oxydieren. C. 1908 I, 1611 ff.



Entstehung der Polysulfide durch Abspaltung des reagierenden Schwefels aus höheren Polysulfiden.

Entstehung der Polysulfide durch direkte Wirkung des elementaren Schwefels.

Sauerstoff ist schon oftmals beobachtet worden. In dem Falle der Schwefelung übernimmt jedoch der Schwefel die Rolle des Sauerstoffs. Der Wasserstoff der Mercaptangruppe wird „sulfidiert", an Stelle des sonst sich bildenden Wassers entsteht der entweichende Schwefelwasserstoff:

$$\text{II. } 2R-S-H+S=R-S-S-R+SH_2.$$

Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff ist also schon das Resultat sekundärer Vorgänge. — **Mit der Entstehung von Disulfid sind aber die Vorbedingungen für die Bildung der Polysulfide erfüllt.**

Die Polysulfide entstehen durch direkte Addition von Schwefel an Disulfid:

$$\text{III. } R-S-S-R+S_x=R-S_{x+2}-R.$$

Diese Addition von Schwefel an Disulfid verläuft nun, wie festgestellt werden konnte, mit großer Geschwindigkeit. Anderseits ist aber der Übergang von Thiophenol in Disulfid ein sehr langsamer. Deshalb wird, solange noch Schwefel vorhanden ist, das Disulfid augenblicklich in Polysulfide umgewandelt. Nebenher geht die bedeutend langsamer erfolgende Oxydation des Thiophenols vor sich. Solange noch elementarer Schwefel vorhanden ist, kann auch die höchstmögliche Stufe der Polysulfide gebildet werden (Massenwirkung).

Die Reaktion nimmt aber ihren Fortgang, wenn auch aller Schwefel aufgebraucht ist und trotzdem ein physikalisches Gelöstsein des Schwefels nicht konstatiert werden kann. Diese Fortdauer der Reaktion erklärt sich dadurch, daß sich die **hohen Polysulfide entlasten** unter Abspaltung von nun sehr reaktionsfähigem Schwefel:

$$\text{IV. } R-S-S_x-S-R=S+R-S-S_{x-1}-S-R.$$

Die Polysulfide gehen über in niedrigere, relativ beständigere Verbindungen, der abgespaltene Schwefel reagiert weiter mit noch unverändertem Diamin im Sinne obiger Gleichungen.

Durch Annahme dieser an die Katalyse erinnernden Übertragung von Schwefel an unverändertes Diamin durch die

schwefelreichen Polysulfide wird der Schwefelungsvorgang erst im vollen Umfange verständlich.

Die Polysulfide sind noch keineswegs als Endprodukte des ganzen Schwefelungsvorganges zu betrachten. Die Polysulfidgruppe ist außerordentlich labil und hat die Tendenz, durch sukzessive Abspaltung von Schwefel sich zu entlasten. Derartige Vorgänge finden bereits in der Reaktionslösung statt und werden durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Wenn für einen Überschuß an m-Toluylendiamin Sorge getragen ist, sodaß sich die verändernden Wirkungen des abgespaltenen Schwefels nicht auf das Sulfidmolekül selbst erstrecken, muß theoretisch nach genügend langer Reaktionsdauer vorwiegend die Disulfidstufe bei der Sulfidbildung erreicht werden können. Diese ist aber selbst noch nicht die Endstufe der Sulfidbildung. Nach Analogie der Überführung von Dithioanilin in Thioanilin sollte auch die Schwefelung von Toluylendiamin in der Entstehung des entsprechenden Monosulfides ihren Abschluß in der Richtung der Sulfidbildung erlangen. Bis jetzt war es allerdings nur möglich, bei der Einwirkung von Dithio-m-toluylendiamin auf überschüssiges Toluylendiamin die Entstehung von Polysulfiden festzustellen.

Die Einwirkung von Schwefel auf m-Toluylendiamin bei Einhaltung niedriger Temperaturen unter anderen als den bisher besprochenen Bedingungen.

Im DRP. 86096 wird auch die Möglichkeit der Verwendung anderer Lösungsmittel als Alkohol bei der Reaktion zwischen Schwefel und m-Toluylendiamin besprochen. Es kann bestätigt werden, daß die Schwefelung auch in methylalkoholischer (also noch bei viel niedrigeren Temperaturen), amylalkoholischer usw. Lösung durchführbar ist. Da das m-Toluylendiamin als solches namentlich in heißem Wasser sich leicht löst, reagiert es auch in wässeriger Lösung mit Schwefel. Dabei entsteht aber eine Abscheidung von Polysulfiden, welche um so unangenehmer ist, als sich letztere zusammenballen, sodaß die Reaktions-

wirkung des Schwefels nicht so ausgiebig zur Geltung kommen kann. Aus diesem Grunde ist die Verwendung all der Lösungsmittel für Toluylendiamin, die nur wenig Polysulfide aufzunehmen vermögen, nicht vorteilhaft.

Bei Vornahme der Reaktion in Eisessiglösung ist Azetylierung (Thiazolbildung?) zu erwarten. Ein Zusatz von Alkalihydroxyd hat die Entstehung von Alkalisulfiden zur Folge. Dieselben können aber ihrerseits wieder reduzierend auf die Polysulfidgruppe einwirken, wobei Produkte entstehen, die in Säuren sowohl als auch in Alkalien löslich sind.

Endlich ist es möglich, daß beide Körper auch ohne Anwesenheit eines Lösungsmittels mit einander reagieren. Wenn für die Einhaltung der erforderlichen niedrigen Temperaturen Sorge getragen wird, verläuft die Reaktion lediglich unter Bildung von Polysulfiden.

Schlußwort.

Vorgänge in der Art, wie sie soeben für den speziellen Fall des m-Toluylendiamins geschildert wurden, müssen bei all den chemischen Reaktionen angenommen werden, bei welchen durch Einwirkung von Schwefel Polysulfide entstehen.

Vielfach sind nun bei solchen Schwefelungsvorgängen die Reaktionsbedingungen in der Weise modifiziert, daß die Bildung von Polysulfiden verdeckt wird, sodaß es den Anschein hat, als ob durch direkte Substitution Monosulfide der betreffenden Ausgangsmaterialien entstanden wären. Die Darstellung von Monothioanilin, Thio-p-toluidin war zum Beispiel nur dadurch möglich, daß bei der Reaktion die für die Existenz der Polysulfide ungünstigsten Bedingungen — großer Überschuß des Ausgangsmaterials gegenüber dem reagierenden Schwefel wie auch hohe Temperaturgrade — ausgewählt wurden, wobei sich die Polythiogruppe zu der relativ beständigsten Monosulfidform abbaute.

Es sind auch Fälle bekannt geworden, in welchen die Einwirkung von Schwefel auf aromatische Körper viel einfacher verlief und wobei direkt kristallisierte Produkte erhalten wurden, die nur mit wenig „Harzen“ (Polysulfiden) verunreinigt waren. Dies geschieht beispielsweise bei der Darstellung von μ-Phenylbenzothiazol aus Phenylbenzamid und Schwefel. Hier kommt es gar nicht (oder nur durch eine geringe Nebenreaktion) zur Bildung von Polysulfiden, weil der primär gebildeten Mercaptangruppe Gelegenheit geboten wird, durch Anhydrisierung einen Ringschluß einzugehen (s. S. 15). Namentlich bei der Entstehung von Primulin oder anderer Thiazolfarbstoffe sind solche Ring-

schlüsse unter Bildung des sehr beständigen Thiazolringes als Resultat sterischer Behinderung anzunehmen. Für die Entstehung des Thiazinringes bei der Einwirkung von Schwefel (oder Polysulfid) auf Derivate des Diphenylamins sind ebenfalls sterische Verhältnisse maßgebend. Denn nur dadurch ist es erklärlich, daß bei der Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe (Thiazinderivate!) die Monosulfidstufe (in der chromophoren Thiazingruppe) neben der Polysulfidstufe (Polythiogruppen, welche z. Tl. die Löslichkeit in Schwefelalkali bedingen) auftritt.

Mit der Entstehung von Polysulfiden des m-Toluylendiamins sind die Möglichkeiten für die Bildung schwefelhaltiger Derivate desselben noch lange nicht erschöpft. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und durch Vermehrung der Mengen des Schwefels können noch eine ganze Reihe schwefelhaltiger Derivate des m-Toluylendiamins dargestellt werden.

So entsteht nach D. R.-P. 120504[50]) bei der Einwirkung von 3—6 Atomen Schwefel auf 2 Mol. m-Toluylendiamin und Steigerung der Temperatur auf 120° C ein basisches Derivat des m-Toluylendiamins (wahrscheinlich die oben beschriebenen Polysulfide) neben einem nichtbasischen Anteil, der in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Steigert man die Temperatur, dann bilden sich bereits Körper von ausgesprochenem Farbstoffcharakter (gelbe Schwefelfarbstoffe).

Kalle & Co. stellen aus der „durch Erhitzen des Thiotoluylendiamins erhaltenen Reaktionslauge“ gelbe Schwefelfarbstoffe dar: Thiongelb G und Thiongelb GG (Pat.-Anm. K. 24649[51]).

Durch Verschmelzen von 50 Teilen m-Toluylendiamin mit 100 Teilen Schwefel und Erhöhung der Temperatur innerhalb zwei Stunden auf 180°—190° entsteht eine braungelbe bis orangegelbe amorphe Substanz, welche durch Behandlung mit Schwefelnatrium in einen gelben Farbstoff übergeführt werden kann (Immedialgelb D von Cassella & Co., D. R.-P. 139430[52]) usw.).

---

[50]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation VI, 89.
[51]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation VI, 549.
[52]) Friedländer, Fortschr. d. Teerfarbenfabrikation VII, 533.

Auch aus formyliertem m-Toluylendiamin und Schwefel entstehen bei höheren Temperaturen gelbe Schwefelfarbstoffe (Eclipsgelb und verwandte Produkte), ebenso aus dem Sulfoharnstoff des m-Toluylendiamins.

Erhöht man die Temperaturen bei der Schwefeleinwirkung auf über 210°, dann entstehen orangegelbe bis braune Farbstoffe.

Im englischen Patent Nr. 23312 (1895) wird die Darstellung eines die Baumwolle gelbbraun färbenden Produktes beschrieben: Durch Verschmelzen von m-Toluylendiamin mit Schwefelnatrium und Schwefel bei 200°—225°.

Wenn man den beim Verschmelzen von 50 kg m-Toluylendiamin mit 125 kg Schwefel erhaltenen Körper nach der Entwicklung der Hauptmenge von Schwefelwasserstoff in einem Raume bei etwa 250° sich selbst überläßt, sodaß eine feste spröde Masse entstanden und der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann resultiert ein in allen Lösungsmitteln unlösliches Produkt. Dieses kann durch Behandeln mit Schwefelnatrium wasserlöslich gemacht werden. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist Immedialorange N (Cassella & Co. D. R.-P. 152595).[53])

Ein brauner Farbstoff entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf m-Toluylendiamin bei 160° (D. R.-P. 144104).[54]) Ebenso werden beim Verschmelzen von Toluylendiamin mit Schwefel unter Zusatz von Oxalsäure, Thioglycolsäure, Phtalsäure, Bernsteinsäure usw. braunfärbende Körper gebildet (Geigy).

Über das Wesen der Vorgänge bei der Entstehung dieser Farbstoffe ist bis jetzt noch nichts bekannt geworden. Allgemein gehen die Ansichten dahin, daß in diesen Schmelzen ähnliche Prozesse stattfinden wie bei der Primulinbildung (Nietzky, Friedländer). Für die Entstehung von Thiazolderivaten spricht die hohe Temperatur, unter welcher die Körper entstehen, sowie die Tatsache, daß die entstandenen Farbstoffe

---

[53]) Friedländer, Fortschr. der Teerfarbenf. VII, 535.
[54]) Friedländer, Fortschr. der Teerfarbenf. VII, 495.

wenig lichtecht sind (charakteristisch für Thiazolfarbstoffe). Da im m-Toluylendiamin die Stellung der Substituenten eine analoge ist wie im o- resp. p-Toluidin, welche beide durch Verschmelzen mit Schwefel Dehydrothiotoluidine liefern, läßt sich die Annahme einer Thiazolbildung schon mit großer Sicherheit aussprechen.

Die Analogie der Vorgänge bei der Einwirkung von Schwefel auf p-Toluidin und m-Toluylendiamin ist eine sehr weitgehende. So entstehen in beiden Fällen zuerst Produkte vom Charakter der (Poly)sulfide. Bei Erhöhung der Temperatur (da beim m-Toluylendiamin die Wasserstoffatome teilweise erheblich mehr gelockert sind als bei Toluidin, werden die Reaktionen bei viel geringeren Temperaturen ermöglicht) entstehen zunächst lösliche Körper neben unlöslichen Produkten (D. R.-P. 35 790, 120 504). Das vor dem Primulin entstehende Dehydrothiotoluidin besitzt selbst geringe färberische Eigenschaften; ebenso bilden sich, wie Versuche im hiesigen chemisch-technischen Laboratorium bestätigten, aus m-Toluylendiamin zunächst Körper, welche Baumwolle nur in ganz schwachen Tönen anfärben. Endlich noch ist es möglich, sowohl aus p-Toluidin wie aus m-Toluylendiamin braune substantive Farbstoffe darzustellen (s. oben).

Für die weitere Beurteilung der Umwandlungen in der Toluylendiaminschwefelschmelze gibt das Verhalten des Dithio- und Polythiotoluylendiamins bei dem Erhitzen auf höhere Temperaturen Anhaltspunkte: zunächst entweicht Schwefelwasserstoff, hernach Ammoniak.

Die Entstehung von Polythiotoluylendiaminen ist die erste Gruppe der Umwandlungen des m-Toluylendiamins unter dem Einflusse von Schwefel.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.